

N. VASILESCU KARPEN

**FENOMENE  
ȘI TEORII NOI  
ÎN ELECTROCHIMIE  
ȘI CHIMIE FIZICĂ**

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

1957

# CUVÎNT ÎNAINTE

*Ce n'est pas seulement dans le monde moral que l'intolérance porte avec elle son châtiment.*

JEAN PERRIN

Sesiunea generală a Academiei R.P.R. din iulie 1955 constată între altele :

„Sesiunea constată că problemele ce se pun în fața științei nu pot fi just rezolvate fără o luptă de opinii, fără dezbateri largi asupra problemelor fundamentale ale diferitelor domenii ale științei”.

În acest sens — al discuțiilor contradictorii — înțeleg a înfățișa oamenii de știință din țara noastră, prezenta lucrare în care, între altele, se semnalează și unele abateri de la un principiu fundamental în știință și considerat — în mod dogmatic — infailibil în toate fenomenele la scara noastră.

Fenomenele electrochimice se explică, mai toate, prin diferența de potențial sau forța electromotoare de contact între medii diferite.

Termodinamica dă expresia forței electromotoare a unei pile electrice reversibile, în funcție de energia chimică consumată de pilă și de temperatură, fără a se preocupa de mecanismul prin care energia chimică se transformă în energie electrică și de ceea ce se petrece la fiecare din suprafețele de atingere între elementele ce formează pila electrică.

Singura explicare cinetică a fenomenelor din pila electrică este dată de teoria formulată de W. N e r n s t în 1888.

În lucrarea de față este prezentată, aproape exclusiv, propria noastră teorie. Teoria lui N e r n s t, deși foarte bine cunoscută, este expusă numai ca punct de plecare a propriilor noastre cercetări.

Teoria noastră se sprijină pe un număr restrâns de fapte și ipoteze, confirmate prin consecințele lor experimentale. Aceste ipoteze — între care principala este existența electronilor liberi în electroliți — conduc inevitabil și la fenomenul de *difuziune compensată*, fenomen care, ca și mișcarea browniană este contrariu celui de-al II-lea principiu al termodinamicii, dar singurul care explică complet și fără echivoc, producerea forței electromotoare între medii diferite în contact, precum și fenomenele ce decurg din această forță electromotoare.

Această teorie pătrunde cât mai adânc mecanismul fenomenelor; nu ocolește — cum este uneori cazul în expunerea fenomenelor fizice — dificultățile întâlnite; înlătură lipsa de claritate și de precizie, care nemulțumește pe fizicianul ce întreprinde studiul electrochimiei, în sfârșit, nu este contrazisă de nici un fenomen cunoscut. Această teorie diferă complet de actualele teorii; în particular, înlătură noțiunile cu caracter pur formalist, de *tensiune de soluție* a metalelor și gazelor, de *electrod gazos* și de *activitate*.

Teoria noastră, pe care o vom numi și *teoria electronică*, conduce, în *primă aproximație*, la toate rezultatele obținute de actuala teorie confirmate de experiență, explică fenomene încă neexplicate și prevede fenomene noi.

Vom cita printre fenomenele încă neexplicate sau greșit interpretate:

- Efectul Volta.
- Atacul metalelor de către acizi, halogeni etc.
- Activitatea ionilor tari.
- Funcționarea pilelor gen Daniell.
- Explicarea transformării energiei chimice în energie electrică.
- Funcționarea acumulatorilor cu plumb.
- Funcționarea pilei cu clorură de argint și a pilelor cu  $\text{CuO}$  și  $\text{MnO}_2$ .
- Mecanismul captării energiei de către pilele de concentrație.

— Supratensiunea hidrogenului și oxigenului.

— Electroliza apei.

Iar printre fenomenele noi, necunoscute, vom cita:

- Rolul electronilor în fenomenele electrochimice.
- Fenomenul de difuziune compensată intervenind la contactul între medii deosebite.
- Pilele K, care funcționează folosind exclusiv căldura mediului ambiant.
- Motorul oscilant funcționând cu pilele K.
- Anomaliile pilei de concentrație cu oxigen.
- Anomaliile pilei cu hidrogen și oxigen (Grove).
- Rolul fluctuațiilor în apariția vieții pe pământ.
- Reflexii asupra principiului al II-lea al termodinamicii.
- Trecerea curentului electric prin electroliți, fără electroliză (Faraday) etc.

În afara fenomenelor electrochimice, în ultimele două capitole ale acestei lucrări sînt expuse teorii noi relative la:

- Difuziunea moleculelor dizolvate.
- Tensiunea superficială.

Aceste teorii diferă, în unele puncte, de actualele teorii.

Renunțarea la noțiuni datorite unor învățați iluștri, noțiuni cu care sîntem obișnuiți, chiar dacă știm că ele nu corespund realității și adoptarea altora conforme cu realitatea, necesită un efort pe care puțini sînt dispuși să-l facă. Nădăjduim totuși că se vor găsi printre noi cercetători care să facă acest efort, să studieze teoriile noastre și să le răspîndească, cel puțin în țara noastră.

O parte din chestiunile tratate în această lucrare au fost expuse într-o lucrare anterioară<sup>\*)</sup>, dar expunerea lor aici a fost completată și remaniată, iar unele erori corectate pe baza rezultatelor obținute ulterior.

<sup>\*)</sup> N. Vasilescu Karpen, *Nouvelle théorie des piles électriques*. M. m. Sect. științ. Acad. Rom., 1944, t. XIX și XX.



## DIFERENȚA DE POTENȚIAL DE CONTACT

## TEORIA LUI NERNST

1. Pînă în anul 1888, nu se găsisese o explicație a diferenței de potențial, care ia naștere la contactul între un metal și soluția unei sări a acestui metal; de exemplu între o lamă de cupru și soluția de sulfat de cupru—unii autori negau chiar existența acestei diferențe de potențial. Nu se știa în ce mod energia chimică dezvoltată într-o pilă este transformată în energie electrică.

În 1888, Walter Nernst a emis ipoteza *tensiunii sau presiunii de disoluție a metalelor*, ipoteză care a dat o explicație mecanică a producerii diferenței de potențial și a contribuit prin aceasta, călăuzind pe cercetători, în mare măsură, la progresul electrochimiei.

Potrivit acestei ipoteze, fiecare metal posedă o tensiune sau presiune de disoluție, în virtutea căreia, cînd este introdus în lichid metalul emite sub o anumită presiune  $P$ , cationii săi; spre exemplu cupru emite cationii  $\text{Cu}^{++}$ , sub presiunea  $P_c$ . Dacă lichidul este o soluție de sulfat de cupru (electrolit), conținînd ionii  $\text{Cu}^{++}$ , sub presiune osmotică  $p_c$ , se produce prin mecanismul descris în toate tratatele de specialitate — între metal și electrolit — un echilibru statistic, adică în același interval de timp, trec tot atîția cationi din metal în electrolit, cîți trec în sensul contrar, formîndu-se la suprafața de contact o pătură dublă și o diferență de potențial

$$V_c = \frac{RT}{2} \ln \frac{p_c}{P_c},$$

$R$  referindu-se la un echivalent electrochimic.



Dacă este vorba de o lamă de zinc, în contact cu soluție de sulfat de zinc, se formează diferența de potențial

$$V_z = \frac{RT}{2} \ln \frac{p_z}{p_c}$$

În pila Daniell, forța electromotoare  $E$  este diferența între  $V_c$  și  $V_z$ , și dacă concentrațiile sau presiunile osmotice sînt aceleași în cele două soluții

$$E = V_c - V_z = \frac{RT}{2} \ln \frac{p_z}{p_c}$$

Măsurîndu-se f.e.m. a pilelor gen Daniell, constituite din diferite metale, s-a ajuns pentru presiunile de disoluție,  $P$ , la următoarele valori:

Magneziu	1,15.10 <sup>46</sup>	at
Zinc	9,90.10 <sup>18</sup>	„
Nichel	1,30	„
Cupru	4,80.10 <sup>-39</sup>	„
Paladiu	1,50.10 <sup>-38</sup>	„
Argint	2,30.10 <sup>-17</sup>	„

## 2. Negreșit că s-a pus de la început întrebarea:

Care este sensul tensiunilor de disoluție? Care este mecanismul ce provoacă aceste tensiuni, așa de puțin verosimile și așa de diferite de la un metal la altul?

Nu poate fi vorba de presiuni efective ale ionilor, în interiorul metalelor; nimic în actualele teorii asupra metalelor, nu ne îndreptățește a presupune aceasta\*).

S-a eludat răspunsul la această întrebare, interpretînd tensiunea ca o constantă de integrare, dar aceasta nu lămurește natura fizică a tensiunii de disoluție a metalelor.

Pe de altă parte, pentru ce tendința de ieșire a ionilor din metale nu se manifestă și atunci cînd metalul este în contact cu vidul sau cu aerul, ci numai cînd metalul este în contact cu un lichid?

\*) Totuși în relația  $V = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$ ,  $p$  și  $P$  n-au putut fi considerate de

Nernst decît ca presiuni efective, căci numai astfel această relație reprezintă un lucru mecanic de destindere.

3. S-a obiectat de asemenea că formula lui Nernst conduce la  $V_c = -\infty$ , pentru  $p_c = 0$ , sau cel puțin la valori foarte mari pentru f.e.m. a pilei Daniell

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{p_z}{p_c} \cdot \frac{p_c}{p_z}$$

cînd,  $p_c$  ar fi foarte mare față de  $p_z$ , sau la valori foarte mici în cazul contrar, consecințe contrazise de experiență.

4. O altă obiecție este că această teorie nu stabilește legătura între energia produsă de pilă pe de o parte, și energia dezvoltată de reacția chimică, pe de altă parte, astfel după cum această legătură este stabilită de termodinamică, prin formula bine cunoscută

$$E = Q + T \frac{dE}{dT}$$

5. Mai rămîne încă o obiecție foarte serioasă. Pentru care motiv, metalele în contact cu electrolitul, trimit în acesta numai cationi, atunci cînd se știe că, în alte împrejurări, electronii părăsesc mult mai ușor metalul decît cationii?

Răspunsul nu poate fi altul decît că nu există nici un motiv, și că între metal și electrolit există și un schimb între electronii din metal și cei din electrolit. Ambele schimburi, de cationi și electroni, contribuind la stabilirea diferenței de potențial.

6. Nernst a imaginat teoria sa, acum 60 de ani, cînd nu se cunoștea aproape nimic asupra constituției metalelor, cînd electronul nu apăruse încă în știință. Totuși, în lipsa unei alte teorii care să explice mecanismul formării diferenței de potențial, în chestiune, mulțumită și prestigiului științific al genialului său autor, ipoteza lui Nernst — cu toate obiecțiile ce i se pot face — a fost menținută pînă astăzi și o găsim în cele mai recente tratate și manuale didactice.

7. În teoria ce urmează, obiecțiile din § 2, 3, 4 și 5 sînt înlăturate, și se dă o explicație cinetică a diferenței de potențial de contact, și a tuturor fenomenelor în legătură cu această diferență de potențial.

## NOUA TEORIE ELECTRONICĂ A DIFERENȚEI DE POTENȚIAL DE CONTACT

### UNITĂȚI ȘI NOTĂȚI ADOPTATE

8. Concentrațiile diversilor corpusculi, ioni, electroni, atomi, molecule, în metale sau electroliți, sînt exprimate în număr de corpusculi pe decimetru cub.

Cantitățile de corpusculi sînt exprimate în echivalenți electrochimici,  $\frac{1}{2}\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\frac{1}{2}\text{O}^{--}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\bar{e}$  (electroni);  $\frac{1}{2}\text{Cu}$ ,  $\frac{1}{2}\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  etc.

Energia potențială, lucrul mecanic, cantitatea de căldură, energia electrică, sînt exprimate în jouli. Aceleași energii raportate la echivalentul electrochimic sau la coulomb, vor putea fi exprimate în volți.

În formula

$$\bar{\epsilon} = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_1}{C_2},$$

care dă lucrul în jouli, a unui echivalent electrochimic de ioni  $n$ -valenți, trecînd la temperatura constantă  $T$ , de la concentrația  $C_1$  la  $C_2$  și în presupunerea că, concentrațiile sînt proporționale cu presiunile osmotice, constanta  $R$  este  $R = \frac{8.309}{96.490} =$

0,0000861; dacă se ia  $T = 273 + 18 = 291$ , se obține în cifre rotunde,  $RT = 0,025$ , care este valoarea, în general adoptată în această lucrare.

### STRUCTURA METALELOR

9. Fenomenele electrochimice sînt, după cum se știe, foarte complexe, și sîntem obligați să le schematizăm prin ipoteze relativ simple.

În ceea ce privește metalele, vom presupune — ca ipoteză de lucru — că atomii unui metal sînt aproape toți disociați în ioni pozitivi  $\text{M}^{n+}$  (cationi) și electroni  $\bar{e}$ . Cea mai mare parte a cationilor formează o rețea, în interiorul căreia se găsesc, sub formă de gaz: electroni liberi,  $\bar{e}$ , de concentrație  $[\bar{e}]_m$ ; restul relativ mic, de cationi (afară de cei cuprinși în rețea),

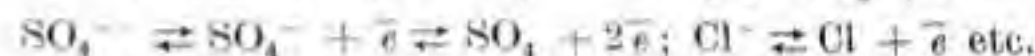
de concentrație  $[\text{M}^{n+}]_m$  și restul relativ mic, de atomi neutri  $\text{M}$ , nedisociați, de concentrație  $[\text{M}]_m$ . Toți acești corpusculi se găsesc în echilibru între ei, și cu rețeaua în interiorul căreia se găsesc.

### ELECTRONII ÎN ELECTROLIȚI

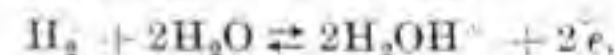
10. Ipoteza de bază a teoriei noastre este că electroni liberi (notați cu  $\bar{e}$ ) se găsesc nu numai în interiorul metalelor, dar și în interiorul electroliților, deși în proporții mult mai reduse.

Electronii din electroliți provin:

a) Din disocierea anionilor. Admitem că în soluțiile de acizi, baze sau săruri, disocierea acestora nu se limitează la despărțirea cationilor de anioni, dar că aceștia la rîndul lor se disociază potrivit ecuațiilor de echilibru:



b) Din disocierea moleculelor de hidrogen, ce eventual s-ar găsi dizolvat în electrolit



c) Din disocierea atomilor metalici detașați din electrozi



Concentrația electronilor în lichide variază cu afinitatea lor pentru elementele conținute în lichide și cu concentrația acestor elemente.

Afinitatea electronilor este mare pentru oxigen și halogeni, mai redusă pentru ionul  $\text{H}^+$ ; soluțiile conținînd aceste elemente sînt, în general, cu atît mai lipsite de electroni, cu cît sînt mai concentrate.

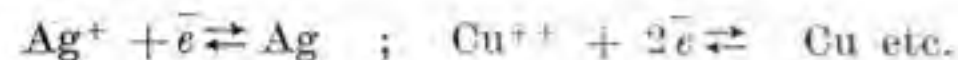
Afinitatea electronilor pentru  $\text{OH}^-$  este din contră foarte mică.

În consecință, soluțiile acide cu mulți ioni  $\text{H}^+$ , conțin în general cu atît mai puțini electroni cu cît sînt mai concentrate; soluțiile bazice, cu mulți ioni  $\text{OH}^-$ , conțin din contră cu atît mai mulți electroni, cu cît sînt mai concentrate.



Afinitatea electronilor pentru cationi, depinde de felul metalului, mare pentru cationii metalelor nobile, foarte redusă pentru ionii metalelor alcaline.

Din cauza acestei afinități, soluțiile cuprind și ele, în foarte mică proporție, atomi neutri provenind spre exemplu din echilibrele,



Concentrațiile în electroni ale soluțiilor sărurilor metalice depind de concentrația acestora din urmă, dar și de felul acidului și al metalului.

Dacă soluțiile acide, bazice sau saline conțin hidrogen, concentrația electronilor crește, și scade dacă conțin oxigen.

Considerațiile de mai sus intervin în determinarea diferenței de potențial de contact și în fenomenele în legătură cu această diferență de potențial.

Se știe că protonul  $\text{H}^+$  nu este liber în soluție, ci asociat cu o moleculă de apă formând ionul de hidroniu  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Este sigur că și electronul și ceilalți corpusculi din soluție, în totalitate sau parțial, nu sînt liberi. Vom continua totuși pentru simplificare, să scriem,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $e$ ,  $\text{Cu}^{++}$  etc.

Numai dacă, procedînd astfel, am întîlni vreo contradicție, vom examina mai de aproape această chestiune.

#### ENERGIILE POTENȚIALE $\tau$ ȘI $\tau'$ ȘI LUCRUL MECANIC DE TRECERE AL CATIONILOR ȘI ELECTRONILOR DIN METAL ÎN ELECTROLIT SAU ÎN AER

11. Să considerăm un metal în contact cu soluția unei sări a metalului. În ambele medii există, între altele, cationi și electroni.

Cationii au o energie potențială situată în cîmpul electric din jurul lor, cîmp datorit propriilor lor sarcini. Această energie variază invers cu constanta dielectrică a mediului în care se găsesc cationii, ea este deci mult mai mare în electrolit  $\theta^*$ , decît în metal,  $\theta^m$ .

Pentru a trece un echivalent electrochimic de cationi din metal în electrolit, trebuie deci cheltuit lucrul mecanic (travaliul)

$$\theta = \theta^* - \theta^m.$$

Dar un cation este și un corpuscul material, care poate fi atras mai mult de metal decît de electrolit; vom presupune, pentru simplificare că lucrul mecanic suplimentar pentru a trece cationii din metal în electrolit, este cuprins în  $\theta$ .

12. Dacă metalul este în contact cu aerul sau cu vidul, constanta dielectrică a acestor medii fiind de circa 50 de ori mai mică decît a apei, energia  $\theta^*$  a cationilor în aceste medii, va fi mult mai mare ca  $\theta^*$ , deci și lucrul  $\theta'$  pentru a trece cationii din metal în aer, va fi mult mai mare ca  $\theta$

$$\theta' = \theta^* - \theta^m.$$

Astfel se explică pentru ce, la temperatura obișnuită, corespunzînd la o agitație moderată a cationilor, aceștia nu ies din metal în aer, dar ies din metal în electrolit.

13. În mod analog, pentru trecerea unui echivalent electrochimic de electroni din metal în electrolit, este necesar un lucru mecanic

$$\tau = \tau^* - \tau^m,$$

iar din metal în aer sau vid

$$\tau' = \tau^* - \tau^m.$$

Desigur  $\tau'$  este mult mai mic decît  $\theta'$ , deoarece cînd temperatura crește, electronii ies din metal în vid, înaintea cationilor,  $\tau' \ll \theta'$ ; și sîntem îndreptățiți să presupunem că și lucrul mecanic de trecere al electronilor din metal în electrolit este mai mic ca al cationilor  $\tau \ll \theta$ .

14. Pentru un același metal,  $\theta$  și  $\tau$  pot depinde de natura electrolitului, cu care metalul se află în contact, în particular de concentrația cationilor respectivi (vezi capitolul relativ la *activitatea ionilor*). Vom presupune însă că  $\theta$  și  $\tau$  se referă la concentrația normală a cationilor, chiar dacă concentrația lor este diferită, dar nu prea îndepărtată de cea normală.

#### DIFERENȚA DE POTENȚIAL ÎNTRE METAL ȘI ELECTROLIT

15. Mecanismul stabilirii diferenței de potențial de contact între metal și electrolit și, în general între două medii diferite, este foarte complex, departe de simplitatea noțiunii de

*tensiune de disoluție*, care de fapt este o simplă traducere în formă verbală a constatărilor experimentale.

Cititorii acestei lucrări sînt preveniți că înțelegerea acestui mecanism, cere un efort puțin obișnuit în electrochimie, dar care merită a fi făcut.

Forța electromotoare a pilelor electrice va înceta de a fi un *mister*, astfel după cum, plastic și cu drept cuvînt, este privită de un cunoscut profesor de fizică.

După cum se va vedea mai jos, mecanismul în chestiune este o consecință *necesară* a ipotezei existenței electronilor liberi în electrolit.

16. Să considerăm o lamă de metal în contact, după o suprafață presupusă verticală, cu soluția unei sări a metalului (electrolit), și fie:

$[\bar{e}]_m$	concentrația electronilor în metal,
$[\bar{e}]_s$	concentrația electronilor în electrolit,
$[M^{n+}]_m$	concentrația cationilor în metal,
$[M^{n+}]_s$	concentrația cationilor în electrolit,
$[M]_m$	concentrația atomilor neutri în metal,
$[M]_s$	concentrația atomilor neutri în electrolit,
$n$	valența metalului,
$\theta$	lucrul mecanic pentru trecerea unui echivalent electrochimic de cationi din metal în electrolit (după cum se știe, cationii în soluție sînt înconjurați de molecule de apă; se presupune că lucrul mecanic de desprindere a cationului de aceste molecule este cuprins tot în $\theta$ ),
$\tau$	lucrul mecanic pentru trecerea unui echivalent electrochimic de electroni.

#### ECHILIBRE ÎNTRE CORPUSCULII DIN METAL ȘI DIN ELECTROLIT

17. Între cationii, electronii și atomii neutri din metal, *considerat izolat*, există un echilibru,  $A_m$ , potrivit legii maselor; un asemenea echilibru,  $A_s$ , există între aceiași corpusculi și în interiorul electrolitului *considerat izolat*.

Pe de altă parte, cînd metalul se găsește în contact cu electrolitul, un echilibru statistic,  $B_c$ , trebuie să se stabilească

între cationii din metal și cei din electrolit, adică în același interval de timp, tot atîția cationi trec din metal în electrolit, cîți trec în sens contrar. Tot astfel, pentru electroni se stabilește echilibrul  $B_e$  și pentru atomii neutri, echilibrul  $B_n$ .

Dar aceste trei stări de echilibru,  $B_o$ ,  $B_e$ ,  $B_n$  nu sînt compatibile între ele și nici cu cele 2 stări de echilibru  $A_m$ ,  $A_s$ .

Rezultatul este că, în vecinătatea suprafeței de contact echilibrul mai sus menționat nu mai există; el este înlocuit, după cum se va vedea mai jos, printr-un regim cinetic permanent, consistînd dintr-o mișcare orizontală, un flux al cationilor și electronilor într-un sens, compensat printr-un flux egal de atomi neutri în sens contrar, și dintr-o disociere continuă a atomilor neutri într-unul din medii și o reconstituire a lor în celălalt mediu.

Să urmărim de aproape și să precizăm acest fenomen.

18. Îndată după introducerea metalului în electrolit, cationii din electrolit, din vecinătatea suprafeței de contact, tind să treacă din electrolit în metal, în virtutea lucrului mecanic  $\theta$ ; dar în același timp, ei tind să se destindă de la concentrația  $[M^{n+}]_m$  în metal, la concentrația  $[M^{n+}]_s$  în electrolit, efectuînd lucrul mecanic

$$\frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_m}{[M^{n+}]_s}$$

Dacă,

$$\theta > \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_m}{[M^{n+}]_s},$$

cationii vor trece din electrolit în metal, încărcînd pozitiv fața metalului și negativ fața electrolitului. Se va forma deci pătura dublă, ca în teoria Nernst și o diferență de potențial,  $V_1$ , între metal și electrolit, a cărei valoare crește și se opune din ce în ce mai mult trecerii cationilor, pînă la valoarea definitivă,

$$V_1 = \theta - \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_m}{[M^{n+}]_s}; \quad (1)$$

în acest moment echilibrul statistic s-ar stabili, adică tot atîția cationi trec într-un sens, cîți trec în sens contrar.



Cantitatea de cationi care formează pătura dublă este extrem de mică și nu face să varieze apreciabil valorile lui  $[M^{n+}]_m$  și  $[M^{n+}]_s$ .

Dacă  $\theta < \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_m}{[M^{n+}]_s}$ , fenomenul schimbă de sens, dar expresia lui  $V_1$  rămâne aceeași.

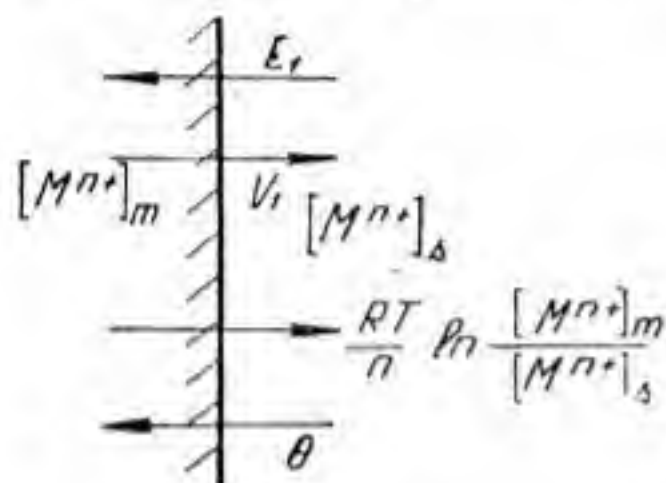


Fig. 1

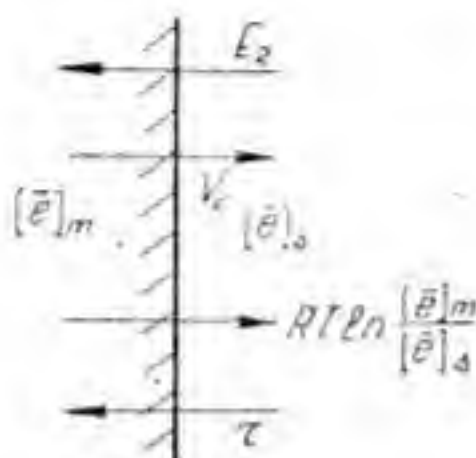


Fig. 2

În figura 1 sînt reprezentate direcțiile pozitive ale mărimilor  $V_1$ ,  $\theta$ ,  $\frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_m}{[M^{n+}]_s}$ .

Pe figură se găsește și direcția pozitivă a f.e.m.  $E_1$ , egală și de sens contrar cu  $V_1$ .

Observăm că  $E_1$  este de origine mecanică (destinderea cationilor și atracția  $\theta$ ), iar  $V_1$  de origine electrică (pătura dublă).

Acțiunea mecanică  $E_1$  este echilibrată de tensiunea electrică  $V_1$  \*).

19. Dar între metal și electrolit nu există numai un schimb de cationi, ci și un schimb de electroni.

Pare în adevăr straniu să se admită că numai cationii circulă între cele 2 medii în contact, și că electronii mult mai mobili, să fie reținuți în interiorul metalului, atunci cînd se

\* La formula (1) am ajuns încă din 1923, într-o notă publicată în C.R. Acad. Sci. Paris, 1923, t. 177, p. 442. Nu introdusesem, la această dată, ipoteza existenței electronilor în electrolit.

știe că în alte circumstanțe electronii sînt aceia care ies din metal, iar nu cationii.

Să aplicăm același raționament ca mai sus, schimbului de electroni între metal și electrolit (fig. 2).

Îndată după introducerea metalului în electrolit, electronii din electrolit, din vecinătatea suprafeței de contact, tind să treacă din electrolit în metal, în virtutea lucrului mecanic,  $\tau$ , dar în același timp ei tind să se destindă de la concentrația  $[\bar{e}]_m$  în metal, la concentrația  $[\bar{e}]_s$  în electrolit, efectuînd lucrul mecanic

$$RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_s}.$$

Dacă,

$$\tau < RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_s},$$

electronii vor trece din metal în electrolit, încărcînd pozitiv suprafața metalului și negativ suprafața electrolitului. Se va forma pătura dublă și o diferență de potențial  $V_2$  între metal și electrolit, care se opune din ce în ce mai mult trecerii electronilor, pînă la valoarea definitivă

$$V_2 = -\tau + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_s}; \quad (2)$$

în acel moment echilibrul statistic s-ar stabili, adică tot atîția electroni trec într-un sens, cîți trec și în sens contrar.

Dacă,

$$\tau > RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_s},$$

fenomenul schimbă de sens, dar expresia lui  $V_2$  rămîne aceeași (2).

Aceeași observație ca mai sus, în ceea ce privește f.e.m. față de diferența de potențial.

Aceste două valori,  $V_1$ ,  $V_2$  ar trebui să fie egale; dar ele nu pot fi egale, după cum se dovedește prin aplicarea la cazuri concrete a prezentei teorii.

De altfel, fenomenele care dau naștere lui  $V_1$  și  $V_2$  fiind cu totul deosebite unul de altul, egalitatea celor două expresii (1) și (2), este cu totul improbabilă.

## DIFUZIUNEA COMPENSATĂ

20. Cum se va stabili atunci adevărata valoare,  $V$ , a diferenței de potențial, care se va găsi cuprinsă între  $V_1$  și  $V_2$ ?

Să presupunem spre exemplu  $V_1 < V < V_2$  și  $V > 0$ .

Potențialul real  $V$ , fiind mai mare ca  $V_1$ , necesar echilibrului statistic,  $B_e$ , al cationilor, cationii din metal care se găsesc în vecinătatea suprafeței de contact, vor trece din metal în electrolit; și cum  $V$  este mai mic ca potențialul  $V_2$ , necesar echilibrului statistic,  $B_e$ , al electronilor, electronii din metal din vecinătatea suprafeței de contact, vor trece și ei în același sens, din metal în electrolit, în număr echivalent cu al cationilor, ținând seama de valența metalului, căci electrolitul ca și metalul trebuie să rămână neutru.

Vom avea, așadar, un flux de difuziune al cationilor și electronilor din metal în electrolit, care va reduce concentrațiile la suprafața de contact, de la  $[M^{n+}]_m$  la  $[M^{n+}]_m - a$  și de la  $[e^-]_m$  la  $[e^-]_m - na$  de partea metalului și le va mări de la  $[M^{n+}]_e$  la  $[M^{n+}]_e + a'$ , și de la  $[e^-]_e$  la  $[e^-]_e + na'$  de partea electrolitului;  $a$  și  $a'$ , fiind astfel ca cele două valori (1) și (2) ale potențialului să devină egale între ele și egale cu potențialul real

$$V = 0 - \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_m - a}{[M^{n+}]_e + a'} = -\tau + RT \ln \frac{[e^-]_m - na}{[e^-]_e + na'}. \quad (3)$$

21. Ce devin cationii și electronii ajunși în electrolit prin fluxul de difuziune?

Prin sosirea cationilor și electronilor în electrolit concentrațiile acestor corpusculi depășind concentrația cerută de legea maselor (echilibrul  $A_s$ ), ei se vor combina formînd atomi neutri, dar prin aceasta, concentrația atomilor neutri depășind concentrația cerută de echilibrul  $B_n$ , între metal și electrolit, atomii neutri trec din electrolit în metal, unde găsindu-se peste concentrația cerută de echilibrul  $A_m$ , atomii se disociază în cationii și electronii care alimentează fluxul de difuziune al acestor corpusculi din metal în electrolit; ajunși în electrolit, ei se recombina și fenomenul se repetă.

22. Se stabilește în modul acesta un regim permanent, de difuziune compensată, care se suprapune echilibrului statistic

stabilit după relația (3), între cationii și electronii după cele două fețe ale suprafeței de contact.

$$\begin{aligned} \text{Ipotezele } V_1 < V < V_2 \text{ cu } V < 0, \text{ și} \\ V_1 > V > V_2 \text{ cu } V \geq 0 \end{aligned}$$

conduc la aceeași formulă (3), care cuprinde deci toate cazurile \*).

În figura 3, se găsesc reprezentate concentrațiile cationilor (linii groase), electronilor (linii subțiri) și atomilor neutri (linii întrerupte), în cazul unui metal monovalent, în funcție de distanța  $x$ , la suprafața de contact.

Fluxul  $\varphi$  (fig. 4), număr de cationi sau electroni străbătînd pe secundă un centimetru pătrat, este în fiecare punct egal și de sens contrar cu fluxul de atomi neutri; ambele fluxuri au cea mai mare valoare la trecerea suprafeței de separație, și sînt nule la o mică distanță,  $x_0$  și  $x'_0$  de o parte și de alta a suprafeței de contact.

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{d[M^+]_m}{dx} = \frac{d[e^-]_m}{dx} = -\frac{d[M]_m}{dx}, \\ \varphi' &= \frac{d[M^+]_e}{dx'} = \frac{d[e^-]_e}{dx'} = -\frac{d[M]_e}{dx'} \end{aligned} \quad (a)$$

Pe de altă parte numărul de atomi neutri  $\psi$  și  $\psi'$  ce se disociază sau se recombina pe  $\text{cm}^3$  și secundă, au de asemenea cea mai mare valoare la nivelul suprafeței de contact, și se anulează o dată cu  $\varphi$  și  $\varphi'$ .

În fiecare punct făcînd abstracție de semn,

$$\psi = \frac{d\varphi}{dx}; \quad \psi' = \frac{d\varphi'}{dx'}. \quad (b)$$

În fiecare punct concentrațiile tuturor corpusculilor se mențin constante (fig. 5).

\*) Problema pare nedeterminată, cele două mărimi  $a$ ,  $a'$  fiind legate printr-o singură relație. Se înțelege însă că o a doua relație poate fi stabilită ținînd seama de vitezele de disociație și de combinație ale electronilor cu cationii și de coeficienții intervenind în legea maselor. Este însă inutil să scriem aceste relații, de moment ce nu se cunosc vitezele și coeficienții în chestiune. De altfel, după cum se ve vedea mărimea  $a$  poate fi în general neglijată.



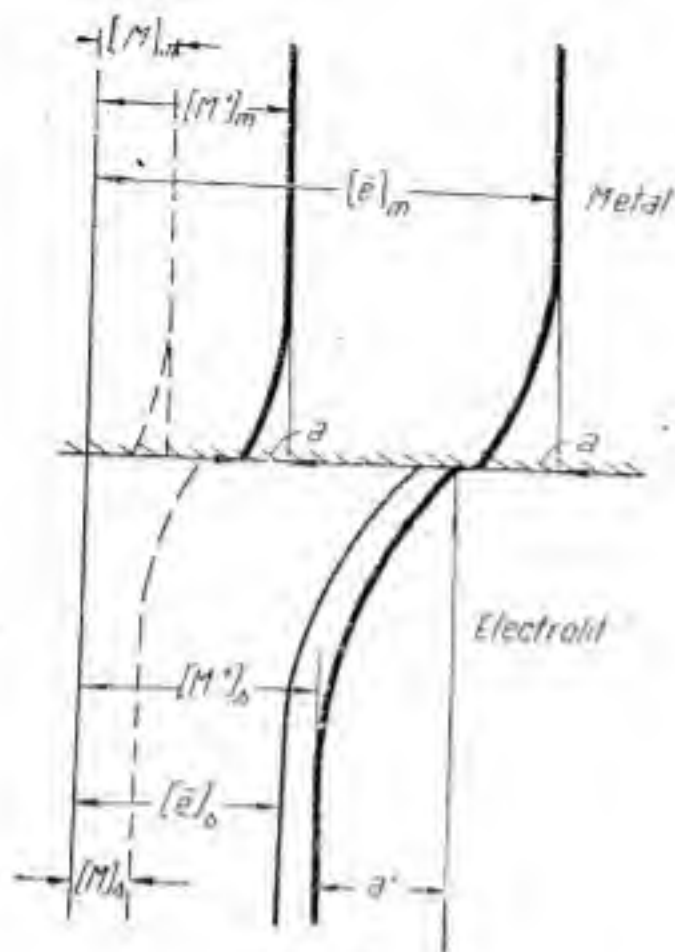


Fig. 3

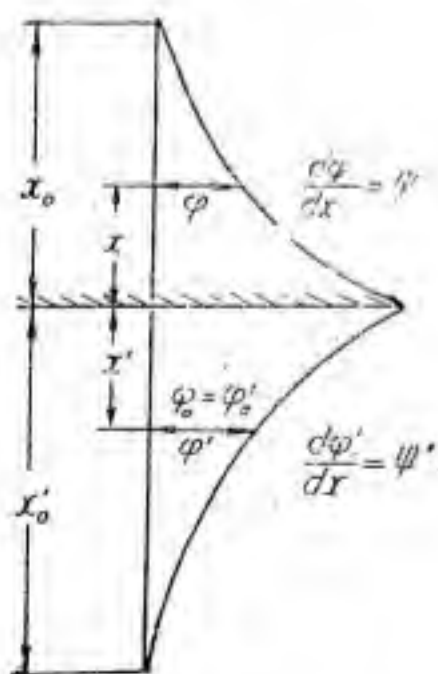


Fig. 4

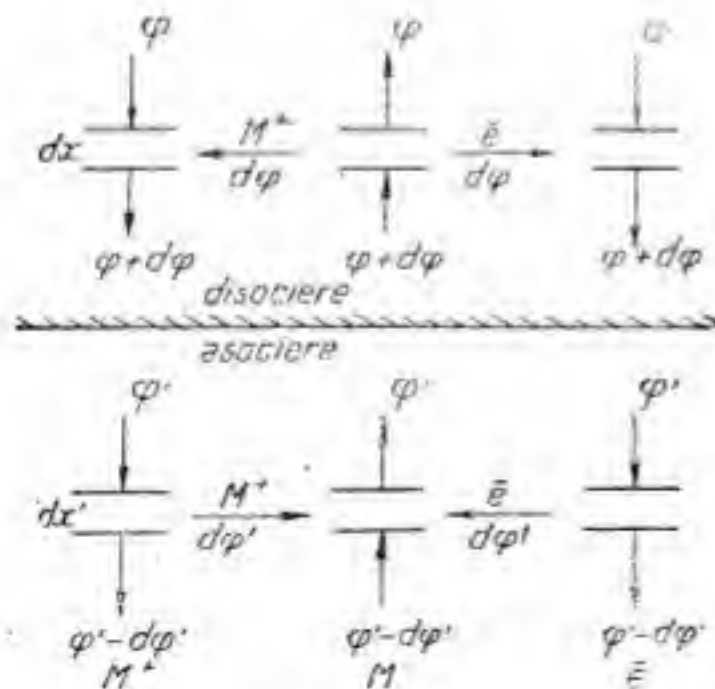


Fig. 5

În cazul când  $[M^+]_s$  sau  $[e]_s$  sînt foarte mici sau nule,  $V$  nu devine prin aceasta foarte mare sau infinit, ca în teoria lui Nernst (§ 3); dacă spre exemplu  $[M^+]_s = 0$  neglijînd pe  $a$ , formula (3) devine

$$V = 0 - \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^+]_m}{a'} = -\tau RT \ln \frac{[e]_m}{[e]_s + na'}, \quad (3')$$

$a'$  fiind determinat chiar de această relație.

În figura 6 se arată schematic mersul ionilor  $M^+$  și electronilor  $\bar{e}$  din metal în electrolit, combinarea lor în electrolit pentru a forma atomul neutru  $M$ , care pornește spre metal, unde se disociază în  $M^+$  și  $\bar{e}$ .

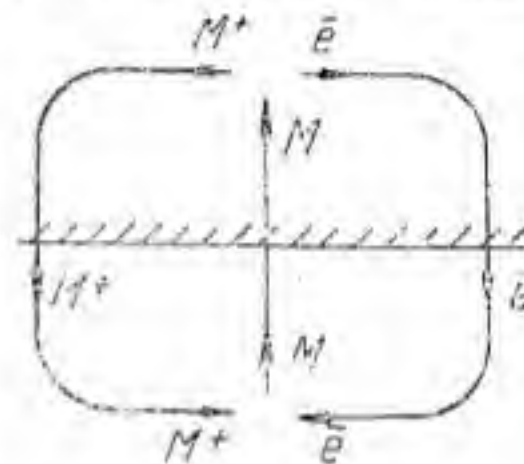


Fig. 6

#### Simplificarea formulelor

23. Formula (3) este aplicabilă în toate cazurile, putînd servi prima sau a doua expresie a lui  $V$ .

Cite o dată, spre exemplu în cazul pilelor gen Daniell, se poate folosi prima expresie din relația (3), neglijînd, după cum se va vedea pe  $a$ ,

$$V = 0 - \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_m}{[M^{n+}]_s + a'}, \quad (4)$$

iar în cazul electrozilor inalterabili, dacă  $[e]$  nu este prea mic, se poate folosi a doua expresie din relația (3) a lui  $V$ , neglijînd pe  $na$  și  $na'$

$$V = -\tau + RT \ln \frac{[e]_m}{[e]_s}. \quad (5)$$

În orice caz, se poate scrie, însemnînd cu  $[e]_s'$  concentrația,  $[e]_s + na'$ , a electronilor în imediata vecinătate a electrodului, cu  $[M^{n+}]_m$  și  $[M^{n+}]_s$ , concentrațiile  $[M^{n+}]_m - a$  și  $[M^{n+}]_s + a'$ , în această vecinătate,

$$V = 0 - \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^+]_m}{[M^+]_s} = -\tau + RT \ln \frac{[e]_m'}{[e]_s'}. \quad (6)$$

## FENOMENUL DIFUZIUNII COMPENSATE ȘI TERMODINAMICA

24. Fenomenul de difuziune compensată (§ 20, 21) este o consecință inevitabilă a existenței electronilor liberi în electroliți, și a schimbului de electroni între metal și electrolit, schimb care, împreună cu schimbul de cationi, determină diferența de potențial între cele două medii.

Acest fenomen, care constă dintr-o mișcare, ordonată și permanentă, a corpusculilor (electroni, ioni, atomi) între două medii nemiscibile, mișcare care produce o modificare permanentă a concentrației corpusculilor, în vecinătatea imediată a suprafeței de contact între cele două medii este—ca și mișcarea browniană—contrariu celui de-al II-lea principiu al termodinamicii.

Fenomenul de difuziune compensată intervine, după cum se va vedea mai departe, în funcționarea tuturor pilelor electrice.

Pilele  $K$  descrise în § 167—206, a căror f.e.m. este datorită și existenței difuziunii compensate, constituie o verificare experimentală mai directă a acestui fenomen.

### DIFERENȚA DE POTENȚIAL LA SUDURA ÎNTRE DOUĂ METALE. SEDIUL FORȚEI ELECTROMOTOARE ÎN PILE

25. Să aplicăm formula (5) la determinarea diferenței de potențial  $v$  la sudura între două metale, spre exemplu Cu și Zn

$$v = -\tau + RT \ln \frac{[\bar{e}]_c}{[\bar{e}]_z};$$

în acest caz,  $\tau = \tau^c - \tau^z$ ,  $\tau^c$ ,  $\tau^z$  fiind energiile potențiale ale electronilor respectiv în Cu și Zn, iar  $[\bar{e}]_c$ ,  $[\bar{e}]_z$ , concentrațiile electronilor în aceste metale.

Dar,  $RT \ln \frac{[\bar{e}]_c}{[\bar{e}]_z}$  reprezintă efectul *Peltier*, adică căldura absorbită prin destinderea electronilor de la  $[\bar{e}]_c$  la  $[\bar{e}]_z$ , și experiența arată că acest efect este foarte mic; în cazul Cu/Zn el este de 0,00003 V. Rezultă de aici că, concentrația electronilor în Cu și Zn și în general în toate metalele este practic aceeași. Așadar diferența de potențial la sudură se reduce la

$$v = -\tau = \tau^z - \tau^c \quad (7)$$

26. Pe de altă parte într-o pilă reversibilă, gen Daniell, formată din metale  $M_1$ ,  $M_2$  și din sărurile respective de concentrație normală, ca electroliți, energia electrică  $E$ , produsă de pilă, prin trecerea unui coulomb, este egală cu energia  $Q$  dezvoltată de reacția chimică, plus energia  $Q'$  captată din mediul înconjurător, plus energia  $v$ , dezvoltată la sudură. Neglijând diferența de potențial la contactul electroliților, avem deci

$$E = Q + Q' + v.$$

Energia  $Q$  se dezvoltă la suprafața electrozilor în contact cu electroliții; energia captată  $Q'$  (în general foarte mică), se produce la aceeași suprafață, căci la sudură căldura absorbită sau dezvoltată prin efectul *Peltier* este neglijabilă.

Dar experiența arată că  $E = Q + Q'$ ; rezultă deci,  $v = 0$ . Așadar diferența de potențial la sudură între două metale este nulă sau neglijabilă.

27. Sediul f.e.m. în toate pilele se găsește deci la suprafețele de contact între metal și electrolit și între electrolit și electrolit. În tratatele practice de pile electrice, nu se ține seama de f.e.m. la sudura între metale, și chiar nu se menționează existența acesteia.

Trebuie însă să menționez că descoperitorul pilei electrice, Volta, a crezut, din contră, că sediul f.e.m. se găsește la sudură. Această părere a fost împărtășită în trecut de Kelvin și alți fizicieni; chiar astăzi sînt fizicieni care gîndesc la fel; citez între alții pe prof. O. Corbino, de la Universitatea din Roma, care dezvoltă această părere în volumul publicat cu ocazia centenarului de la moartea lui Volta (1927). Iar după Sommerfeld, diferența de potențial  $v$  la sudură ar fi de cîtiva volți \*).

### Energia potențială a electronilor în metale și electroliți

28. Potrivit formulei (7),  $v$  fiind nul rezultă

$$v = \tau^z - \tau^c = 0, \quad \tau^z = \tau^c$$

energia potențială a electronilor este aceeași în Cu și Zn și în general aceeași  $\tau^m$  în toate metalele.

\*) Castelfranchi, *Fisica Moderna*. Milano, 1941, p. 599.



Vom admite pentru simplificare, că și în toți electroliții, de concentrații apropiate, energia electronilor este aceeași  $\tau$ ; deci că și lucrul mecanic de trecere al electronilor din metal în electrolit este același

$$\tau = \tau^e - \tau^m$$

Evaluarea concentrației electronilor în interiorul metalelor

29. Numărul de atomi,  $n$ , conținuți într-un litru de metal este

$$n = \frac{\text{masa unui litru}}{\text{masa atomică}} N.$$

Acest număr,  $n$ , nu variază mult de la un metal la altul; pentru metalele Zn, Cu, Pt, Au, Ag, Al,  $n$  variază de la 96 N pentru Al, la 142 N, pentru Cu.

Dacă presupunem disociația atomilor în metal totală, vom avea pentru concentrația electronilor în Cu

$$[\bar{e}]_{\text{Cu}} = 2 \times 142 \times 6,06 \cdot 10^{23} = 1,72 \cdot 10^{26} = e^{60,4*},$$

iar pentru Al

$$[\bar{e}]_{\text{Al}} = 3 \times 96 \times 6,06 \cdot 10^{23} = 1,74 \cdot 10^{26} \approx e^{60,4}.$$

De altfel, după cum s-a văzut mai sus, potrivit efectului Peltier neglijabil, concentrația electronilor trebuie să fie aproape aceeași în toate metalele; vom adopta deci în cele ce urmează,  $[\bar{e}]_m = e^{60}$ , pentru toate metalele uzuale.

## RELAȚIA ÎNTRE $\theta + \tau$ ȘI CĂLDURA DE IONIZARE A METALULUI

30. Să considerăm cazul concret (fig. 7), al unei lame de cupru, în contact cu o soluție normală de sulfat de cupru; între metal și soluție se stabilește potrivit formulei (3), diferența de potențial  $V_c$ ; să executăm următorul ciclu închis:

Să lăsăm să treacă cîte un echivalent electrochimic de

\*) Numărul  $e$  (baza logaritmică) este subliniat cu o liniuță pentru a-l distinge de  $\bar{e}$  (electron).

ioni de  $\text{Cu}^{++}$ , și electroni,  $\bar{e}$ , din metal (poz. 1), în electrolit (poz. 2) să-i lăsăm să se combine producînd atomii neutri de Cu (poz. 3), în sfîrșit atomii neutri se disociază (poz. 4) în  $\text{Cu}^{++}$  și  $\bar{e}$ , revenind la starea inițială.

Să evaluăm schimburile de căldură și lucrurile efectuate în timpul acestui ciclu închis.

Din formula (3), adaptată cazului prezent, deducem

$$\frac{RT}{2} \ln \frac{[\text{Cu}^{++}]_m - e}{[\text{Cu}^{++}]_e + e'} = \theta_c - V_c$$

$[\text{Cu}^{++}]_m = e$ ,  $[\text{Cu}^{++}]_e + e'$  fiind concentrațiile cationilor în metal și în electrolit, în vecinătatea suprafeței de contact.

Relația de mai sus înseamnă că căldura absorbită prin destinderea cationilor de la  $[\text{Cu}^{++}]_m = e$  la  $[\text{Cu}^{++}]_e + e'$ , este egală cu lucrul mecanic efectuat de cationi,  $\theta_c - V_c$ , transformat în energia potențială a sistemului.

Din aceeași formulă (3) deducem

$$RT \ln \frac{[\bar{e}]_m - \bar{e}}{[\bar{e}]_e - 2e} = \tau - V_c$$

adică, căldura absorbită de electroni, prin destindere, este egală cu lucrul mecanic efectuat, transformat în energie potențială a sistemului.

În total căldura absorbită este

$$\theta_c - V_c + \tau - V_c = \theta_c + \tau,$$

echivalentă cu sporul de energie al sistemului, iar lucrul mecanic exterior este nul \*).

\*) Nu se socotește nici un lucru în afară pentru trecerea atomilor neutri din electrolit (din poz. 3 în poz. 4) deoarece condensarea ionilor de  $\text{Cu}^{++}$  cu cîte doi electroni (care se găsesc chiar în interiorul masei metalice), și formarea atomilor neutri se face fără vreun lucru mecanic suplimentar.

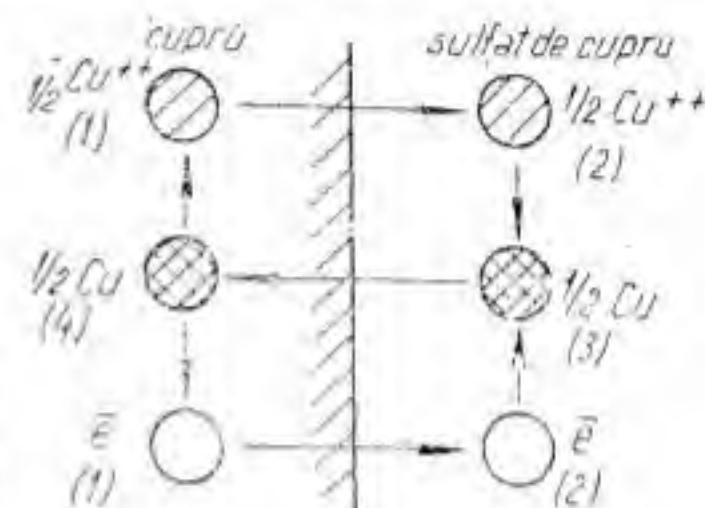
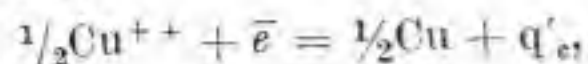


Fig. 7

Cînd se combină, în interiorul electrolitului,  $\frac{1}{2}\text{Cu}^{++}$  cu  $\bar{e}$ , se produce căldura  $q'_c$ ,



iar cînd se disociază, în interiorul metalului,  $\frac{1}{2}\text{Cu}$ , se absoarbe căldura  $q''_c$ . În total căldura produsă prin neutralizarea echivalentului electrochimic de cationi  $\frac{1}{2}\text{Cu}^{++}$  este

$$q'_c - q''_c = q_c.$$

Deoarece ciclul este închis, energia revenind la valoarea inițială, iar lucrul exterior fiind nul, căldura absorbită trebuie să fie egală cu căldura produsă

$$\theta_c + \tau_c = q_c$$

(este de observat că destinderea cationilor și electronilor, se face la temperatura constantă, deoarece tendința la răcire prin destindere este compensată de căldura reacției  $q_c$ ).

Ajungem astfel la concluzia fundamentală:

Lucrul mecanic de trecere al cationului și electronului, din metal în electrolit,  $\theta + \tau$ , este egal cu căldura de neutralizare  $q$  a cationului prin electron, în mediul considerat

$$\theta + \tau = q. \quad (8)$$

O confirmare a acestei relații pe o cale puțin diferită, o găsim la § 42.

## CAPITOLUL II

### PILE REVERSIBILE GEN DANIELL

#### DEMONSTRAȚIA PE CALE CINETICĂ A EXPRESIEI FORȚEI ELECTROMOTOARE DATĂ DE TERMODINAMICĂ

31. Pentru precizarea în continuare, a noțiunilor din paragrafele precedente, și ca primă aplicație a teoriei noastre, vom examina detaliat și din toate punctele de vedere, cazul binecunoscutei pile Daniell, avînd drept electrozi o lamă de cupru și alta de zinc, electrolizii fiind soluții normale de sulfat de cupru și de sulfat de zinc.

Forțele electromotoare și diferențele de potențial ale electrozilor, în raport cu soluțiile respective, potrivit relației (3) și cu notațiile (adaptate) de la § 16, sînt:

$$E_c = V_c = \theta_c - \underbrace{\frac{RT}{2} \ln \frac{[\text{Cu}^{++}]_m - c}{[\text{Cu}^{++}]_s - c'}}_{A_c} = -\tau + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m - 2c}{[\bar{e}]_s^0 + 2c'} \quad (9)$$

$$E_z = V_z = \theta_z - \underbrace{\frac{RT}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{++}]_m - z}{[\text{Zn}^{++}]_s - z'}}_{A_z} = -\tau + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m - 2z}{[\bar{e}]_s^0 + 2z'} \quad (10)$$

Dacă neglijăm diferența de potențial la contactul celor două soluții și la sudura metalelor, f.e.m. a pilei este

$$E = E_c - E_z = V_c - V_z = \theta_c - \theta_z - \frac{RT}{2} \ln \frac{[\text{Cu}^{++}]_m - c}{[\text{Cu}^{++}]_s - c'} \frac{[\text{Zn}^{++}]_s - z'}{[\text{Zn}^{++}]_m - z}; \quad (11)$$



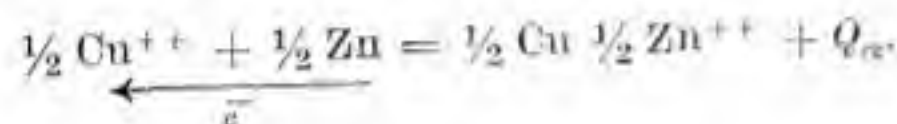
dar

$$\theta_c + \tau = q_{cz} \quad \theta_z + \tau = q_z$$

deci

$$\theta_c - \theta_z = q_c - q_z = Q_{cz}$$

Diferența între căldura de neutralizare a ionului de  $\text{Cu}^{++}$  și aceea a ionului de  $\text{Zn}^{++}$ , egală cu căldura de ionizare a atomului de Zn, este tocmai căldura dezvoltată de reacția din interiorul pilei, prin trecerea electronului de la  $\frac{1}{2} \text{Zn}$  la  $\frac{1}{2} \text{Cu}^{++}$



Expresia (11) devine deci

$$E = Q_{cz} - \underbrace{\frac{RT}{2} \ln \frac{[\text{Cu}^{++}]_m - c}{[\text{Cu}^{++}]_s + c'}}_{A_{cz}} \cdot \frac{[\text{Zn}^{++}]_s + z'}{[\text{Zn}^{++}]_m - z'} \quad (12)$$

Termenii  $A_c$ ,  $A_z$  din relațiile (9) și (10) reprezintă căldurile absorbite la electrozii Cu, Zn, din mediul înconjurător, prin destinderea ionilor respectivi, iar termenul  $A_{cz}$  din relația (12) reprezintă căldura absorbită de pilă când debitează un coulomb și variația f.e.m. cu temperatura, în presupunerea că  $Q_{cz}$  este independent de temperatură.

După cum se va vedea (§ 34 și 39),  $c$ ,  $c'$ ,  $z$  sînt neglijabili față de, respectiv  $[\text{Cu}^{++}]_m$ ,  $[\text{Cu}^{++}]_s$ ,  $[\text{Zn}^{++}]_m$ , astfel că expresia (12) devine

$$E = Q_{cz} - \frac{RT}{2} \ln \frac{[\text{Cu}^{++}]_m}{[\text{Zn}^{++}]_m} \cdot \frac{[\text{Zn}^{++}]_s + z'}{[\text{Cu}^{++}]_s} \quad (13)$$

32. Expresia (13), sau (12) se identifică imediat cu expresia dată de termodinamică

$$E = Q_{cz} + T \frac{dE}{dT}$$

înlocuind coeficientul de temperatură  $\frac{dR}{dT}$  din această expresie cu coeficientul de temperatură al formulei (13), adică cu

$$-\frac{R}{2} \ln \frac{[\text{Cu}^{++}]_m}{[\text{Zn}^{++}]_m} \cdot \frac{[\text{Zn}^{++}]_s + z'}{[\text{Cu}^{++}]_s}$$

Într-adevăr, înlocuind în acest termen pe  $R$ ,  $[\text{Cu}^{++}]_m$ ,  $[\text{Zn}^{++}]_m$ ,  $[\text{Zn}^{++}]_s + z'$ ,  $[\text{Cu}^{++}]_s$  cu valorile lor de la § 39, obținem

$$-\frac{0,000086}{2} \cdot \ln \frac{e^{38}}{e^{40}} \cdot \frac{e^{55,2}}{e^{54}} = 0,000043 \cdot 0,8 = 0,000034$$

care este tocmai coeficientul de temperatură experimental al pilei Daniell.

Teoria noastră (electronică) dă deci o demonstrație cinetică a expresiei forței electromotoare a unei pile reversibile gen Daniell, obținută prin aplicarea principiilor termodinamicii, demonstrație ce credem că n-a fost făcută pînă acum.

#### EXACTITATEA PRINCIPIULUI LUI BERTHELOT

33. După principiul lui Berthelot, o reacție chimică se produce în sensul în care căldura dezvoltată de reacție este maximă. Se știe însă că, în realitate, ceea ce determină sensul reacției este energia liberă, adică aceea care se dezvoltă cînd reacția are loc într-o pilă reversibilă, energie a cărei expresie este dată de formula (13) sau (12).

Experiența arată că coeficientul de temperatură  $\frac{dE}{dT}$  este deseori foarte mic, în cazul pilei Daniell Cu/Zn este 0,000034.

Nernst, constatînd faptul, observă că *motivul* pentru care coeficientul de temperatură este deseori foarte mic (sau că principiul lui Berthelot este aproape exact), *rămîne ne-explicat* \*).

\* W. NERNST, *Theoretische Chemie*, Berlin, 1926, p. 844.

În teoria noastră explicația este imediată. Într-adevăr, coeficientul de temperatură este acela din formula (13)

$$\frac{R}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{++}]_m}{[\text{Cu}^{++}]_m} \cdot \frac{[\text{Cu}^{++}]_s}{[\text{Zn}^{++}]_s + z'}$$

și motivul pentru care acest coeficient este deseori foarte mic este pe de o parte faptul că constanta  $R$  este foarte mică (0,000086), iar pe de altă parte faptul că, concentrațiile cationilor în metale și în electrolit sînt apropiate una de alta.

În § 32 s-a văzut că în cazul pilei Daniell, coeficientul de temperatură dedus din formula noastră este de 0,000034.

#### Simplificarea relațiilor relative la diferența de potențial între metal și electrolit

34. Să arătăm mai întâi, în mod sumar și aproximativ că concentrațiile suplimentare  $c$  și  $z$ , a din formula generală (3), sînt neglijabile față de  $[\text{Cu}^{++}]_m$ ,  $[\text{Zn}^{++}]_m$ ,  $[\bar{e}]_m$ .

Într-adevăr (fig. 4),  $a = \int_0^{x_0} d[\bar{e}]_m$ , dar potrivit formulelor (a), (b), din § 22 (fig. 5)

$$d[\bar{e}]_m = \varphi dx;$$

deci

$$a = \int_0^{x_0} \varphi dx \approx \frac{1}{2} x_0 \varphi_0;$$

tot astfel

$$a' = \int_0^{x'_0} \varphi' dx \approx \frac{1}{2} x'_0 \varphi'_0.$$

Dar cum

$$\varphi_0 = \varphi'_0, \frac{a}{a'} = \frac{x_0}{x'_0};$$

dar

$$\frac{\varphi_0}{x_0} \approx \frac{d\varphi}{dx} = \psi, \quad \frac{\varphi'_0}{x'_0} = \psi',$$

$\psi$  și  $\psi'$ , număr de atomi neutri ce se formează sau se disociază pe secundă, sînt proporționali cu produsul concentrațiilor cationilor și electronilor  $[\text{M}^{++}]_m \cdot [\bar{e}]_m$ ,  $[\text{M}^{++}]_s \cdot [\bar{e}]_s$ , deci

$$\frac{\psi}{\psi'} = \frac{[\text{M}^{++}]_m [\bar{e}]_m}{[\text{M}^{++}]_s [\bar{e}]_s} = \frac{x'_0}{x_0} = \frac{a'}{a}.$$

Ținînd seama de valorile lui  $[\bar{e}]_m$ ,  $[\bar{e}]_s$ ,  $[\text{M}^{++}]_m$ ,  $[\text{M}^{++}]_s$  (§ 39)

$$a = \frac{[\text{M}^{++}]_s [\bar{e}]_s}{[\text{M}^{++}]_m [\bar{e}]_m} a' = \frac{e^{34} [\bar{e}]_s}{e^{38} e^{60}} a' = \frac{[\bar{e}]_s}{e^{44}} a'.$$

Admițînd pentru  $[\bar{e}]_s$  valoarea exagerată de  $e^{20}$ , obținem

$$a = \frac{a'}{e^{24}};$$

chiar pentru  $a' = e^{36}$  (§ 39),  $a = e^{32}$ , deci neglijabil față de  $[\bar{e}]_m \approx e^{60}$  și  $[\text{M}^{++}]_m = e^{38}$  sau  $e^{40}$ .

Formulele (9) și (10), neglijînd pe  $c$  și  $z$ , devin

$$\begin{aligned} E_s = V_s = \theta_s - \frac{RT}{2} \ln \frac{[\text{Cu}^{++}]_m}{[\text{Cu}^{++}]_s + z'} &= \\ &= -\tau + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{z[\bar{e}]_s + 2c'}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} E_z = V_z = \theta_z - \frac{RT}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{++}]_m}{[\text{Zn}^{++}]_s + z'} &= \\ &= -\tau + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_s + 2z'}, \end{aligned} \quad (15)$$

iar f.e.m. a pilei devine

$$\begin{aligned} E_a = \underbrace{\theta_s - \theta_z}_{(\theta_s + \tau) - (\theta_z + \tau)} - \frac{RT}{2} \ln \frac{[\text{Cu}^{++}]_m}{[\text{Cu}^{++}]_s + z'} \cdot \frac{[\text{Zn}^{++}]_s + z'}{[\text{Zn}^{++}]_m} &= \\ &= RT \ln \frac{[\bar{e}]_s^2 + 2z'}{[\bar{e}]_s^2 + 2c'}. \end{aligned} \quad (16)$$



Se păstrează însă formulele complete (9) și (10), pentru cazul soluțiilor nemiscibile, în contact.

Determinarea mărimilor  $[Cu^{++}]_s$ ,  $[Zn^{++}]_s$ ,  $[Cu^{++}]_m$ ,  $[Zn^{++}]_m$ ,

$$[\bar{e}]_s^e + 2c', [\bar{e}]_s^e + 2z', 2c'', 2z', \theta_c + \tau, \theta_z + \tau$$

35. Din relațiile (14) și (15), deducem

$$-\frac{RT}{2} \ln \frac{[Cu^{++}]_m}{[Cu^{++}]_s + c'} = -\frac{(\theta_c + \tau)}{q_c} + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_s^e + 2c'} \quad (17)$$

$$-\frac{RT}{2} \ln \frac{[Zn^{++}]_m}{[Zn^{++}]_s + z'} = -\frac{(\theta_z + \tau)}{q_z} + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_s^e + 2z'} \quad (18)$$

Aceste expresii reprezintă căldura degajată la electrozi, cînd aceștia funcționează ca anodi (sau căldura absorbită cînd sînt catodi), în timpul trecerii unui coulomb; aceste expresii (17) și (18) reprezintă deci efectul Peltier, între metal și electrolit.

În expresia (17), electrodul lucrînd ca anod, putem presupune că:

a) Curentul la trecerea prin suprafața de contact, este datorit, numai trecerii cationilor de  $Cu^{++}$  din metal în electrolit, căldura degajată fiind produsă de comprimarea cationilor de la  $[Cu^{++}]_m$  la  $[Cu^{++}]_s + c'$

$$-\frac{RT}{2} \ln \frac{[Cu^{++}]_m}{[Cu^{++}]_s + c'}$$

b) Curentul este datorit trecerii electronilor  $\bar{e}$  din electrolit în metal, căldura degajată fiind produsă de comprimarea electronilor de la  $[\bar{e}]_s^e + 2c'$ , la  $[\bar{e}]_m$  mai puțin căldura  $q_c$ , de ionizare a atomului de cupru în electrolit

$$-q_c + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_s^e + 2c'}$$

c) Curentul este datorit ambelor fenomene, într-o proporție oarecare.

În toate cazurile, valoarea numerică a căldurii degajate este aceeași, dată de primul sau al doilea membru al relațiilor (17) și (18).

Efectul Peltier a fost măsurat pentru diferite metale și electroliți \*); rezultatele variază de la un experimentator la

\*) *Handbuch der Experimentalphysik*, t. XII, partea a II-a.

altul. Dacă se ia media rezultatelor, lăsînd la o parte rezultatele diferind prea mult de medie, se obține pentru cupru în contact cu soluții de sulfat de cupru, metalul fiind anod, 9,3 calorii/mol, iar pentru zinc 8,9 calorii/mol, adică în joule pe coulomb, respectiv

$$-\frac{RT}{2} \ln \frac{[Cu^{++}]_m}{[Cu^{++}]_s + c'} = 0,20; \quad -\frac{RT}{2} \ln \frac{[Zn^{++}]_m}{[Zn^{++}]_s + z'} = 0,19; \quad (19)$$

diferența

$$-\frac{RT}{2} \ln \frac{[Cu^{++}]_m}{[Cu^{++}]_s + c'} \cdot \frac{[Zn^{++}]_s + z'}{[Zn^{++}]_m + z} = 0,01 \quad (19')$$

reprezintă căldura absorbită de pilă cînd debitează un coulomb. Această valoare a căldurii absorbită de pilă, coincide întîmplător cu aceea găsită de J a h n; întîmplător, fiind date diferențele între rezultatele obținute de diverșii experimen-tatori și dificultățile măsurii efectului Peltier între metal și electrolit.

Această coincidență, deși aproximativă, dovedește egalitatea între căldura absorbită de pilă în timpul funcționării, și diferența între căldura absorbită la catod și cea degajată la anod.

Determinarea mărimii  $\theta + \tau$

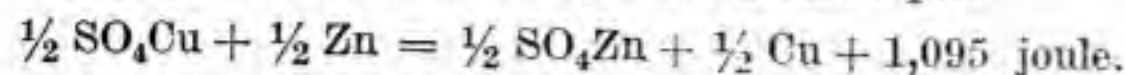
36. Am stabilit mai sus (§ 30) relația  $\theta + \tau = q$ ; dar valorile absolute ale căldurilor de neutralizare  $q$  ale cationilor prin electroni, nu se cunosc; se cunosc numai valorile raportate spre exemplu la căldura de neutralizare a ionului  $H^+$ .

Nu avem nici un criteriu sigur pentru a atribui cu precizie unui metal o anumită valoare pentru  $q$  sau  $\theta + \tau$ .

După cum am observat însă, în lucrarea *Nouvelle théorie des piles électriques*, cînd pila Daniell debitează un coulomb, un echivalent electrochimic de  $Zn^{++}$  trece din starea condensată, în interiorul metalului, în starea dispersată în interiorul soluției, și un echivalent de  $Cu^{++}$  trece invers, din starea dispersată în starea condensată.

Aceste fenomene au o vădită analogie cu vaporizarea zincului și condensarea vaporilor de cupru. Căldura de vaporizare a cuprului este de 1,76 joule pentru un echivalent electrochimic, iar a zincului de 0,67 joule. Diferența între aceste cifre,

1,09 joule, coincide în mod surprinzător cu f.e.m. a pilei Daniell, sau cu căldura de reacție din această pilă



Sîntem deci îndreptățiți, în oarecare măsură, să considerăm cifrele de 1,76 și 0,67 ca reprezentînd ordinul de mărime al mărimilor  $q_c = \theta_c + \tau$ ,  $q_z = \theta_z + \tau$ .

Pe de altă parte însă, concentrațiile electronilor în vecinătatea electrozilor,  $[\bar{e}]_s + 2c'$ ,  $[\bar{e}]_z + 2z'$ , depind de valorile atribuite lui  $q_c$ ,  $q_z$ ; acestea trebuie, deci, astfel alese, încît valorile corespunzătoare ale concentrațiilor de mai sus (și consecințele acestor valori), să fie verosimile. Pentru aceste motive am ales,  $q_c = \theta_c + \tau = 1,00$  V. F.e.m. experimentală a pilei Daniell fiind 1,10 V, relația (16), ținînd seama de (19'), poate fi pusă sub forma

$$E_{ca} = \theta_c + \tau - (\theta_z + \tau) + 0,01 = 1,10,$$

de unde

$$\theta_z + \tau = q_z = -0,09 \text{ V.}$$

37. Un litru de soluție normală de sulfat de cupru sau de zinc, conține,  $e^{54}$ , molecule de sulfat; presupunînd disociația totală

$$[\text{Cu}^{++}]_s = [\text{Zn}^{++}]_s = e^{54}$$

38. Din formulele (17), (18) și (19), deducem

$$RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_s^c + 2c'} = \theta_c + \tau + 0,20 = 1,20$$

$$RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_s^z + 2z'} = \theta_z + \tau + 0,19 = 0,10$$

de unde, cu

$$RT = 0,025 = \frac{1}{40}, [\bar{e}]_m = e^{60},$$

$$[\bar{e}]_s^c + 2c' = e^{60} \cdot e^{-40 \cdot 1,2} = e^{12},$$

$$[\bar{e}]_s^z + 2z' = e^{60} \cdot e^{-40 \cdot 0,1} = e^{56}$$

Concentrațiile  $[\bar{e}]_s^c$ ,  $[\bar{e}]_s^z$  se obțin în modul următor:

Într-o soluție normală de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ , se introduce un electrod de cupru și un electrod de aur (s-a ales aurul în presupunerea că, ca și cuprul, nu este atacat de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ , și nu condensează, ca platina, oxigenul din soluție). Diferența de potențial, măsurată, între acești doi electrozi este

$$RT \ln \frac{[\bar{e}]_s^c + 2c'}{[\bar{e}]_s^c} = 0,072 \text{ V,}$$

de unde

$$[\bar{e}]_s^c = e^{12-40 \cdot 0,072} = e^{0,1}$$

Procedînd în mod analog cu zincul, obținem

$$RT \ln \frac{[\bar{e}]_s^z + 2z'}{[\bar{e}]_s^z} = 1,05 \text{ V}$$

de unde

$$[\bar{e}]_s^z = e^{56-40 \cdot 1,05} = e^{14}$$

Rezultă:

$$2c' = e^{12} - e^{0,1} < e^{12}, \text{ deci neglijabil față de } [\text{Cu}^{++}]_s = e^{54}$$

$$2z' = e^{54} - e^{14} \approx e^{56},$$

$$[\text{Zn}^{++}]_s + z' = e^{54} + \frac{1}{2} e^{56} = e^{55,4},$$

$$[\text{Cu}^{++}]_s + c' \approx e^{54}.$$

Relațiile (19) și (19') dau atunci

$$[\text{Cu}^{++}]_m = e^{38}; [\text{Zn}^{++}]_m = e^{40}.$$

Au rămas nedeterminate valorile separate ale potențialelor  $V_c$ ,  $V_z$ ; f. e.m. a pilei și celelalte mărimi din formule depinzînd numai de  $\theta_c + \tau$  și  $\theta_z + \tau$ . Valorile separate  $\theta_c$ ,  $\theta_z$ ,  $\tau$  n-ar putea fi determinate decît prin măsura potențialelor  $V_c$ ,  $V_z$ , ceea ce pînă astăzi n-a fost posibil.

Valoarea lui  $\tau$  poate fi deci aleasă arbitrar, vom lua însă  $\tau = 0,20$ , pentru a înlesni stabilirea legăturii între teoria noastră și teoria existentă (§ 49).



39. Toate mărimile din formula (16) se găsesc astfel determinate :

Concentrația electronilor în metale	$[\bar{e}]_m = e^{60}$
Concentrația electronilor în $\text{SO}_4\text{Cu}$	$[\bar{e}]_e^c = e^{9,1}$
Concentrația electronilor în $\text{SO}_4\text{Zn}$	$[\bar{e}]_e^z = e^{14}$
Concentrația electronilor la suprafața cuprului în electrolit	$[\bar{e}]_s^c + 2c' = e^{12}$
Concentrația electronilor la suprafața zincului în electrolit	$[\bar{e}]_s^z + 2z' = e^{56}$
Concentrația cationilor de $\text{Cu}^{++}$ în metal	$[\text{Cu}^{++}]_m = e^{38}$
Concentrația cationilor de $\text{Cu}^{++}$ în electrolit	$[\text{Cu}^{++}]_e = e^{54}$
Concentrația cationilor de $\text{Cu}^{++}$ în electrolit la suprafața cuprului	$[\text{Cu}^{++}]_s + c' = e^{54}$
Concentrația cationilor de $\text{Zn}^{++}$ în metal	$[\text{Zn}^{++}]_m = e^{40}$
Concentrația cationilor de $\text{Zn}^{++}$ în electrolit	$[\text{Zn}^{++}]_e = e^{54}$
Concentrația cationilor de $\text{Zn}^{++}$ în electrolit la suprafața zincului	$[\text{Zn}^{++}]_s + z' = e^{53,4}$

$$\theta_c + \tau = 1,00 \text{ V} ; \quad \theta_z + \tau = -0,09 \text{ V},$$

iar cu

$$\tau = 0,20 ; \quad \theta_c = 0,80 , \quad \theta_z = -0,29,$$

$$E_c = V_c \text{ (diferența de potențial între cupru și electrolit)} = 0,80 + 0,20 = 1,00 \text{ V},$$

$$E_z = V_z \text{ (diferența de potențial între zinc și electrolit)} = -0,29 + 0,19 = -0,10 \text{ V},$$

$$E_{cz} = E_c - E_z = 1,10 \text{ V}.$$

40. Valorile mărimilor  $\theta$  se înțeleg pentru soluții normale sau vecine de normalitate. Aceste valori variază — bineînțeles — când concentrația se îndepărtează de normalitate sau și mai mult când soluția este o soluție oarecare.

41. Toate valorile:  $[\bar{e}]_s^c$ ,  $2z'$ ,  $[\bar{e}]_s^z$ ,  $2c'$ ,  $[\text{Cu}^{++}]_m$ ,  $[\text{Zn}^{++}]_m$  depind, după cum s-a văzut, de valoarea atribuită lui  $\theta_c + \tau$  (un volt).

Dacă ulterior se va determina direct una din mărimile  $[\bar{e}]_s^c$ ,  $[\bar{e}]_s^z$ , se va reveni asupra valorilor ini  $\theta_c + \tau = q_c$ ,

obținându-se valoarea absolută a acestei mărimi cu ajutorul formulei (17), din care

$$\theta_c + \tau = RT \ln \frac{[\bar{e}]_e^c}{[\bar{e}]_s^c + 2c'} = 0,20,$$

precum și a tuturor celorlalte mărimi din pilele gen Daniell.

#### FUNCȚIONAREA PILEI DANIELL

42. Să examinăm ce se petrece în pilă atunci, când produce curent.

Această analiză a funcționării pilei va confirma, între altele, relația fundamentală  $\theta + \tau = q$ , stabilită la § 30.

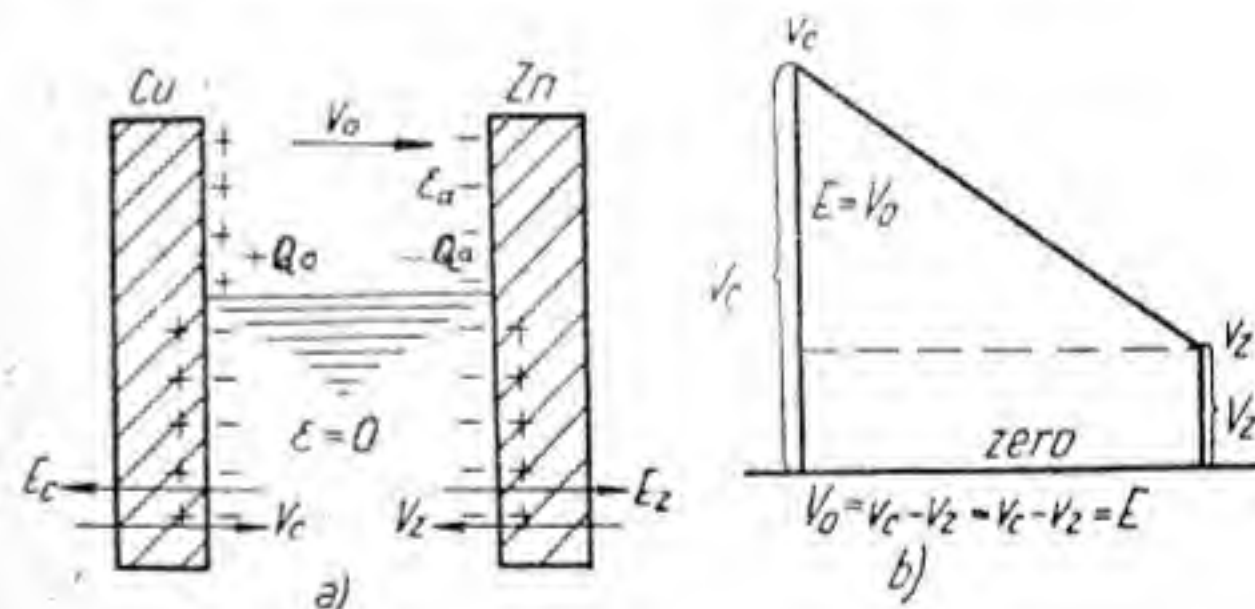


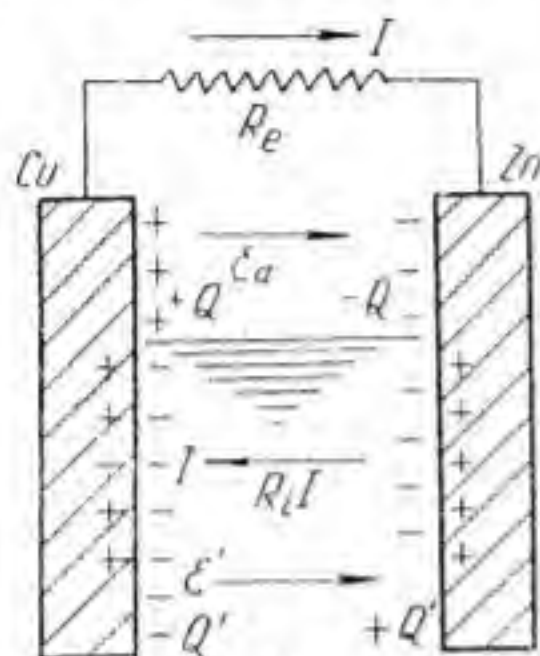
Fig. 8

Când pila este în repaus (circuit deschis) (fig. 8, a și b), cationii și electronii la cei doi electrozi se găsesc în echilibru potrivit relațiilor (14) și (15); cîmpul electric  $\epsilon$ , în electrolit, este nul.

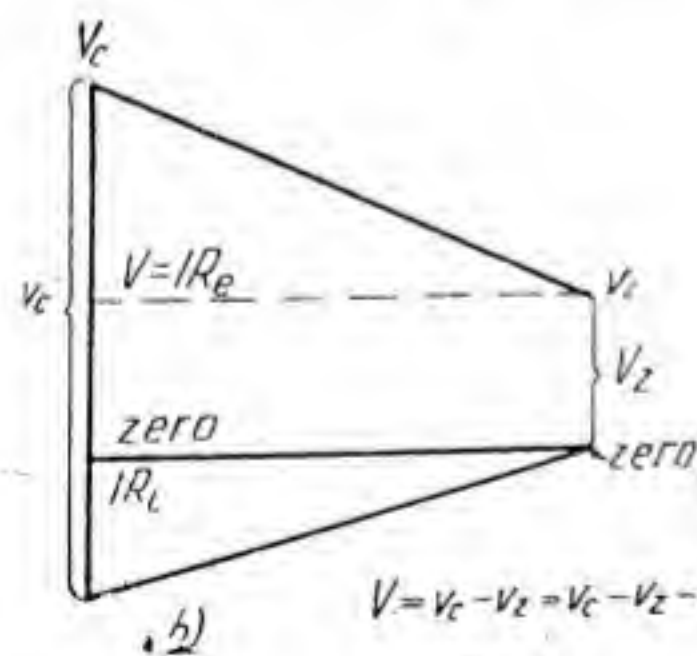
În figura 8 sînt arătate sarcinile constituind pătura dublă la contactul între electrozi și electrolit, care dau naștere la diferențele de potențial  $V_c$ ,  $V_z$  și f.e.m.  $E = V_0 = V_c - V_z$ .

Dacă  $v_c$  și  $v_z$  sînt potențialele electrozilor, în raport cu potențialul considerat nul, al electrolitului la suprafața de atingere cu zincul,

$$V_c = v_c, \quad V_z = v_z, \quad V_0 = v_c - v_z.$$



a)



b)

$$V = v_c - v_z = v_c - v_z - IR_i = E - IR_i = IR_c$$

Fig. 9

În aer, la suprafața electrozilor, există sarcinile  $+Q_0$  și  $-Q_0$  și cîmpul electric corespunzător,  $\epsilon_a$ , astfel ca

$$\int \epsilon_a dx = V_0$$

43. Cînd (fig. 9, a și b) electrozii sînt legați printr-o rezistență  $R_e$ , ia naștere curentul  $I = \frac{E}{R_e + R_i}$ ,  $R_i$  fiind rezistența interioară (a electrolitului), iar diferența de potențial la borne devine

$$V = v_c - v_z = V_c - V_z - IR_i = E - IR_i = IR_e$$

În electrolit, cuprul se încarcă cu  $-Q'$ , iar zincul cu  $+Q'$ , luînd naștere cîmpul  $\epsilon'$ , astfel ca

$$\int \epsilon' dx = IR_i$$

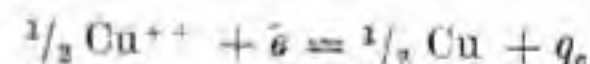
Acest cîmp  $\epsilon'$  mișcă cationii spre catod, iar anionii spre anod, constituindu-se astfel curentul în electrolit.

Considerațiile din § 42—43 sînt valabile, bineînțeles, pentru orice pilă.

44. Cînd pila produce curent:

La electrodul cupru, electronii trec din metal în electrolit, destinzîndu-se de la  $[\bar{e}]_m$  la  $[\bar{e}]_s + 2c'$ , absorbînd la temperatură constantă căldura  $RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_s + 2c'}$ , și executînd conform relației (14), lucrul echivalent,  $V_c + \tau$ .

Ajunși în electrolit, electronii se unesc cu cationii formînd atomi neutri (care se precipită pe catod), dezvoltînd căldura de neutralizare  $q_c$



La electrodul cupru se produce deci o absorbție de căldură (formula (17)).

$$Q_c = \underbrace{TR \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_s + 2c'}}_a - \underbrace{\frac{q_c}{b}}_b = - \underbrace{\frac{RT}{2} \ln \frac{[\text{Cu}^{++}]_m}{[\text{Cu}^{++}]_s + c'}}_c = 0,2 \text{ V}, \quad (20)$$

- a) căldura absorbită prin destinderea electronilor;
- b) căldura degajată de reacția chimică;
- c) căldura absorbită la electrodul cupru\*).

\*) Căldura  $Q_c$  este dată de  $a-b$ , expresia  $c$  este numai echivalentul ei. Dar  $Q_c$  poate fi considerat, în parte, și drept căldura de destindere a cationilor de la  $[\text{Cu}^{++}]_s + c'$  la  $[\text{Cu}^{++}]_m$ , dacă curentul prin suprafața de contact ar fi parțial transportat de cationii de  $\text{Cu}^{++}$ .



Din comparația formulei precedente cu relația (14), stabilită numai pe considerații cinetice și de echilibru rezultă după cum s-a anunțat mai sus  $q_e = \theta_e + \tau$  și în general

$$q = \theta + \tau.$$

La electrodul zinc se produce fenomenul invers

$$Q_z = RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_a^z + 2z'} - \underbrace{q_z}_f = - \underbrace{\frac{RT}{2} \ln \frac{[Zn^{++}]_m}{[Zn^{++}]_a + z'}}_g = 0,19V, \quad (21)$$

e) căldura degajată de compresiunea electronilor;

f) căldura absorbită de reacția chimică;

g) căldura degajată la electrodul zinc.

În total căldura absorbită de pilă din mediul inconjurător la temperatură constantă și pe coulomb debitat este

$$Q_e - Q_z = RT \ln \frac{[\bar{e}]_a^z + 2z'}{[\bar{e}]_a^c + 2c'} - \underbrace{(q_e - q_z)}_i =$$

$$= RT \ln \frac{[Zn^{++}]_m}{[Cu^{++}]_m} \frac{[Cu^{++}]_a + c'}{[Zn^{++}]_a + z'} = 0,01 V,$$

h) căldura absorbită prin destinderea electronilor;

i) căldura degajată de reacția chimică;

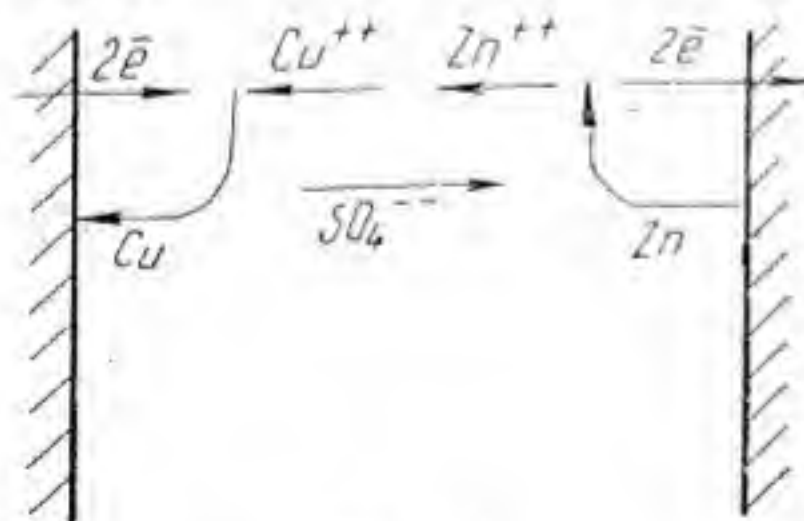


Fig. 10

j) căldura absorbită de pilă.

În electroliti curentul este transportat de ioni  $Cu^{++}$  și  $Zn^{++}$ .

În metale curentul este transportat de electroni.

La catod se depune atomul de Cu (fig. 10), la anod se detașează atomul de Zn.

La catod se diluează soluția de  $SO_4 Cu$ , la anod se concentrează soluția de  $SO_4 Zn$ .

## ELECTRONII DIN ELECTROLITI ȘI LEGILE LUI FARADAY

45. Se poate pune întrebarea dacă electronii existenți în electroliti n-ar contribui, sensibil, la conductibilitatea acestora, și dacă prin aceasta nu s-ar contraveni legilor lui Faraday.

Răspunsul este că, concentrația electronilor în electroliti, este incomparabil de mică, față de concentrația ionilor în soluții, oricât de diluate; astfel că influența electronilor liberi asupra conductibilității electrolitelor este, în general, cu totul neglijabilă.

De altfel am semnalat\*) că electroliti pot fi traversați de curent, fără electroliză.

## NECESITATEA DIFUZIUNII COMPENSATE

46. Necesitatea difuziunii compensate rezultă, între altele, din însăși expresia f.e.m. (formula 16)

$$E = RT \ln \frac{[\bar{e}]_a^z + 2z'}{[\bar{e}]_a^c + 2c'}, \quad (22)$$

dacă difuziunea n-ar exista, adică dacă  $z'$  și  $c'$ , ar fi nule f.e.m.

s-ar reduce la  $E' = RT \ln \frac{[\bar{e}]_a^z}{[\bar{e}]_a^c}$  adică la

$$E' = RT \ln \frac{e^{14}}{e^{0,1}} = 0,123 V.$$

Se va vedea la § 75—85 că difuziunea descrisă la § 20 este absolut necesară pentru a explica atacul metalelor.

\*) C.R., Acad. Sci. Paris, 1934, t. 199, p. 480.

## OBSERVAȚIE GENERALĂ

47. În orice pilă electrică, pentru ca f.e.m. să nu fie nulă, trebuie să existe o difuziune, compensată sau nu, la cel puțin unul din contactele între diferitele medii constituind pila.

Tot difuziunea este motivul pentru care legea lui Volta nu este aplicabilă când intervin electroliții lichizi, care dau loc la difuziunea obișnuită a ionilor la contactul între două soluții, sau la difuziunea compensată la contactul între metal și soluție.

## CAPITOLUL III

# STABILIREA LEGĂTURII ÎNTRE PREZENTA TEORIE (ELECTRONICĂ) ȘI TEORIA EXISTENTĂ (NERNST)

## INTRODUCEREA ÎN FORMULE A POTENȚIALULUI ELECTROLITIC NORMAL

48. Se numește potențial electrolitic normal,  $U$ , al unui metal, diferența de potențial între acest metal așezat în soluția normală a unei sări a metalului și electrodul normal de hidrogen, presupus de potențial nul; pe scurt, potențialul electrolitic normal este diferența de potențial între metal și soluția normală.

Potențialul electrolitic este deci o mărime empirică, fără să se fi stabilit, pînă acum, semnificația ei teoretică.

Teoria noastră leagă potențialul electrolitic,  $U$ , de mecanismul producerii f.e.m. de contact, căci potrivit formulei (4),

$$U = 0 - \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_m}{[M^{n+}]_s + a_n} \quad (23)$$

$[M^{n+}]_m$  fiind concentrația cationilor în metal,  $[M^{n+}]_s$  concentrația lor în soluție normală.

Potențialul electrolitic este deci o mărime complexă experimentală, care corespunde la două mărimi teoretice,  $[M^{n+}]_m$  și 0.



Pentru o concentrație  $[M^{n+}]_s$ , diferită de cea normală, diferența de potențial este potrivit aceleiași formule (4)

$$V = \theta' - \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_m}{[M^{n+}]_s + a'}$$

$\theta'$  corespunzând la concentrația  $[M^{n+}]_s$ .

Din acele două formule precedente, deducem prin scăderea lor

$$V = U + \theta' - \theta + \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_s + a'}{[M^{n+}]_s + a_n}, \quad (24)$$

$\theta' - \theta$  fiind variația energiei potențiale a cationilor cu concentrația lor (vezi capitolul relativ la activitatea ionilor). Aceasta (24) este formula care reprezintă, după teoria noastră, diferența de potențial între metal și electrolit, folosind potențialele electrolitice cunoscute experimental.

Dacă  $[M^{n+}]_s$  nu diferă mult de  $[M^{n+}]_s^n$  putem presupune  $\theta' - \theta = 0$  și dacă  $a', a_n$  ar fi neglijabili

$$V = U + \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_s}{[M^{n+}]_s^n}, \quad (25)$$

Aceasta este formula preconizată de Nernst și folosită astăzi. Aproximativ, această formulă este deci o consecință a teoriei noastre.

Formula (25) nu este însă exactă, chiar dacă  $a', a_n$  sînt neglijabili, căci nu ține seama de activitatea ionilor, care conduce la un  $\theta'$  diferit de  $\theta$  corespunzător concentrației normale.

Dacă soluția este normală,  $[M^{n+}]_s = [M^{n+}]_s^n$  și  $a', a_n$  neglijabili, atunci, și în teoria noastră,  $V = U$ , iar f.e.m. a unei pile gen Daniell este

$$E = U_1 - U_2. \quad (26)$$

#### RELATIA ÎNTRE POTENȚIALELE NORMALE $U$ ȘI CĂLDURILE DE IONIZARE

49. Am arătat (§ 31) că  $\theta + \tau = q$ ; înlocuind în formula pe  $\theta$  cu  $q - \tau$  obținem,

$$U = q - \tau + \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_m}{[M^{n+}]_s^n + a_n}.$$

Dacă presupunem că  $\frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_m}{[M^{n+}]_s^n + a_n}$  este același pentru toate metalele ca pentru Cu, adică 0,2 (principiul lui Berthelot) și dacă  $\tau = 0,2$ , astfel după cum a fost ales (§ 38), atunci

$$U = q = \theta + \tau. \quad (27)$$

Bineînțeles că atât  $U$  cât și  $q$ , trebuie să fie luați în raport cu același metal. De exemplu  $q$  în raport cu căldura de ionizare a hidrogenului presupusă nulă, iar  $U$  în raport cu electrodul de hidrogen, asemenea presupus de potențial nul, cum s-a spus mai sus.

Așadar, în limitele în care principiul lui Berthelot poate fi considerat exact și pentru  $\tau = 0,2$ , potențialul unui metal este egal cu căldura de neutralizare a ionului său, sau cu alte cuvinte, cu afinitatea acestui ion pentru electron. Iar f.e.m. a unei pile gen Daniell, pe lângă formula (26) poate fi dată de

$$E = \theta_1 - \theta_2 \text{ sau } E = q_1 - q_2.$$

POTENȚIALUL ELECTROLITIC AL UNUI METAL ESTE CU ATÎT MAI RIDICAT CU CÎT AFINITATEA IONULUI SĂU PENTRU ELECTRON ESTE MAI MARE

50. W. Ostwald n-a crezut că formula (27) este exactă. În cartea sa \*) găsim căldurile de ionizare  $q'$  exprimate în kilojouli pe moleculă-gram, raportate la căldura de ionizare a ionului  $H^+$  (presupusă de Ostwald nulă sau aproape nulă) și trecute în coloana a II-a a tabloului nr. 1. Împărțind cifrele din această coloană cu 96,49  $n$ , obținem în coloana a III-a căldurile de ionizare  $q$ , exprimate în jouli pe echivalent electrochimic. În coloana a IV-a sînt trecute potențialele electrolitice normale  $U$  ( $U_H = 0$ ), iar în coloana a V-a, diferența  $q - U$ .

La pagina 503 din cartea sa, Ostwald observă că ordinea de succesiune a căldurilor de ionizare este aceeași ca a potențialelor electrolitice, dar că aceste două serii de mărimi nu sînt cîtusi de puțin proporționale.

\*) W. Ostwald, *Grundriss der Allg. Chemie*, 1920, p. 305.

Tabloul nr. 1

Metale	II $q'$ (Ostwald)	III $q = \frac{-q'}{96,49 n}$	IV $\frac{U}{\text{În raport cu } U_H = 0}$	V $q - U$	VI $\frac{U}{\text{În raport cu } U_H = 0,66}$
Li <sup>+</sup>	263	-2,72	-3,02	0,30	-2,36
K <sup>+</sup>	259	-2,68	-2,92	0,24	-2,26
Na <sup>+</sup>	240	-2,48	-2,72	0,24	-2,06
Ca <sup>++</sup>	458	-2,32	-2,50	0,18	-1,84
Mg <sup>++</sup>	456	-2,31	-2,40	0,06	-1,74
Mn <sup>++</sup>	210	-1,09	-1,08	-0,01	-0,42
Zn <sup>++</sup>	147	-0,76	-0,76	0,00	-0,10
Fe <sup>++</sup>	93	-0,48	-0,43	-0,05	+0,23
Cd <sup>++</sup>	77	-0,40	-0,40	0,00	+0,26
Ni <sup>++</sup>	67	-0,35	-0,22	-0,13	+0,44
Cu <sup>++</sup>	-66	+0,34	+0,34	0,00	+1,00
Ag <sup>+</sup>	-106	+1,10	+0,80	0,30	+1,46

Din tabloul nr. 1, rezultă însă că există proporționalitate între mărimile  $U$  și  $\frac{q'}{96,49 n}$  pentru primele trei metale, Li, K, Na, și identitate sau aproape identitate pentru alte șase metale, Mg, Mn, Zn, Fe, Cd, Cu.

Părerea noastră este că diferențele prea mari (căci o diferență trebuie să existe din cauza aproximațiilor făcute), observate la celelalte metale din tablou, între cele două serii de mărimi, sînt probabil datorite faptului că, căldurile de neutralizare ale ionilor au fost măsurate în alte medii decît acelea ale soluțiilor normale, în raport cu care au fost măsurate potențialele normale, precum și dificultățile măsurătorilor acestor mărimi, susceptibile deci de erori.

51. În ultima coloană (VI) a tabloului s-au trecut și potențialele electrolitice raportate la hidrogen, atribuind însă acestuia potențialul și căldura de ionizare 0,66 V în loc de zero, astfel ca potențialul cuprului să fie 1,00 V, așa cum a fost ales de noi, pentru motivele arătate la § 39.

Credem că aceste potențiale folosite de noi, în prezenta lucrare sînt mai aproape de potențialele absolute, căci căldura de ionizare a hidrogenului nu este desigur nulă.

#### Relația între tensiunile de disoluție și potențialele electrolitice

52. O strînsă legătură trebuie să existe, bineînțeles, și între tensiunea  $P$ , de disoluție a lui Nernst și potențialul electrolitic  $U$ , căci f.e.m. a pilei gen Daniell exprimată în funcție de aceste două măsuri, trebuie să fie aceeași

$$E_{1,2} = \frac{RT}{n_2} \ln P_2 - \frac{RT}{n_1} \ln P_1 = U_1 - U_2;$$

trebuie deci ca în general

$$-\frac{RT}{n} \ln P = U + C,$$

$C$  fiind o constantă pe care o determinăm, înlocuind pe  $P$ ,  $U$ ,  $n$ , cu valorile lor, relative la același metal, spre exemplu, zincul

$$P_z = 9,9 \cdot 10^{18}; \quad U_z = -0,76; \quad n = 2;$$

$$-\frac{0,025}{2} \ln 9,9 \cdot 10^{18} = -0,76 + C,$$

de unde  $C = 0,21$ ; așadar

$$-\frac{RT}{n} \ln P = U + 0,21; \quad P = 10^{-17,3(U+0,21)} \quad (28)$$



## CAPITOLUL IV

MECANISMUL PRODUCERII ENERGIEI  
ÎN PILELE ELECTRICE

53. În pilele gen Daniell (§ 31 și următoarele), *ca și în orice pilă electrică*, electronii se destind la catod de la  $[e]_a$  la  $[e]_c$ , și se comprimă la anod de la  $[e]_c$  la  $[e]_a$ ,  $[e]_a$  fiind concentrația electronilor în metale,  $[e]_c$  și  $[e]_a$ , concentrațiile în electrolit la suprafețele catodului și anodului.

Această destindere-comprimare este cauza directă a forței electromotoare și a energiei  $E$  debitată de pilă în timpul trecerii unui coulomb

$$E = RT \ln \frac{[e]_a}{[e]_c}.$$

Această destindere-comprimare se produce, ca de obicei, cu absorbire de căldură din mediul înconjurător, adică din însuși electrolitul înconjurând electrozii, tinzând să-l răcească.

Dar în același timp, tot la electrozi, se produce reacții chimice, aproape totdeauna cu o *degajare* de căldură  $Q$ .

Dacă  $E > Q$ , pila tinde să se răcească și absoarbe din mediul exterior, menținut la temperatură constantă, căldura  $E - Q$ .

Dacă  $E < Q$ , pila tinde să se încălzească și cedează mediului exterior căldura  $Q - E$ .

Dacă căldura de reacție este nulă,  $Q = 0$  adică dacă nu există reacție chimică, ca în pilele de concentrație, energia produsă de pilă este în întregime împrumutată din mediul ambiant.

În sfârșit, există pile în care nu are loc nici o reacție chimică și care, ca pilele de concentrație, împrumută în întregime energia lor — dar, în mod indefinit — din mediul ambiant.

## ROLUL REACȚIEI CHIMICE

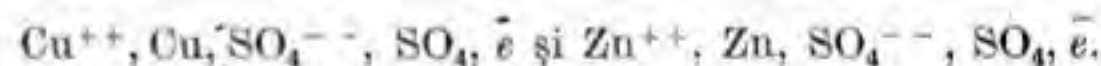
54. S-ar părea la prima vedere, că în prezenta teorie, rolul reacției chimice ar fi foarte indirect și secundar, deoarece ea nu face decât să compenseze căldura absorbită din mediul ambiant prin destinderea electronilor.

În realitate, și în prezenta teorie, rolul reacțiilor chimice este esențial; aceste reacții determină și mențin în timpul funcționării pilei, concentrațiile electronilor la electrozi și deci f.e.m. Numai datorită acestei mențineri a concentrațiilor, destinderea și deci producerea energiei este posibilă.

În cazul pilei Daniell, spre exemplu, reacția  $\text{Cu}^{++} + 2e = \text{Cu} + 2q_c$  întreține concentrația electronilor la electrodul cupru, distrugând electronii pe măsură ce *sosesc prin firul de legătură*.

Reacția  $\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 2e - 2q_z$  întreține concentrația la electrodul zinc, înlocuind electronii care *pleacă prin fir*.

Concentrațiile electronilor în cele două soluții se stabilesc prin echilibrele, conform legii maselor, între corpusculii



## ATACUL DIRECT AL ZINCULUI PRIN SULFATUL DE CUPRU

55. În atacul direct al zincului de către sulfatul de cupru, energia reacției apare în întregime sub formă de căldură, pe cînd dacă se constituie o pilă cu aceleași elemente, energia chimică se transformă în energie electrică.

Care este, în esență, explicația deosebirii între cele două rezultate?

Opinia curentă, exprimată în tratatele asupra pilelor, este că în reacția directă, electronul se unește liber și brusc cu cationul, dezvoltînd numai căldură, pe cînd în pilă, electronul este constrîns să se miște încet transformîndu-și energia în lucru electric, înainte de a se uni cu cationul; acest fenomen se aseamănă cu acel al unei greutăți care, căzînd liber pe pămînt,

își transformă energia în căldură, pe cînd atunci cînd voim s-o facem să producă energie, o coborîm încet.

Dar asemănări de felul acesta, nu sînt totdeauna fericite; realitatea este alta; în ambele cazuri, atac direct sau pilă, electronii se unesc liber cu cationii dezvoltînd aceeași cantitate de căldură.

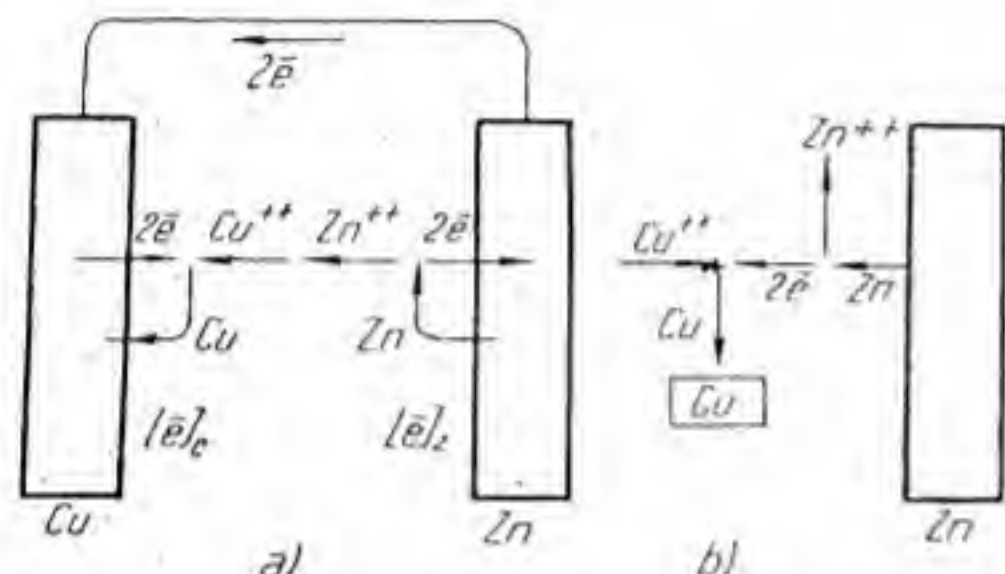
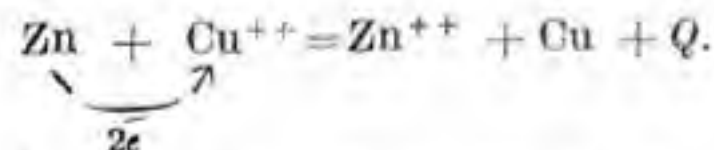


Fig. 11

În ambele cazuri reacția chimică este aceeași; trecerea electronilor de pe Zn pe  $\text{Cu}^{++}$ , cu depunerea cuprului (și dezvoltarea de căldură  $Q$ )



Numai că în cazul pilei (fig. 11, a), electronii se destind producînd lucrul electric și, răcindu-se, absorb o cantitate de căldură apropiată de  $Q$ , astfel că temperatura pilei rămîne aproape constantă (§ 53).

În cazul atacului direct (fig. 11, b), căldura  $Q$  nu este compensată și dispozitivul, zinc-sulfat de cupru, în consecință se încălzește.

## CAPITOLUL V

## REZUMATUL PARAGRAFELOR PRECEDENTE

56. Înainte de a aplica teoria noastră la alte fenomene din electrochimie sau chimie fizică este necesară o recapitulare a celor expuse în paragrafele precedente.

În § 9—14, se expun noțiunile și ipotezele de bază:

- 1) Structura metalelor.
- 2) Existența electronilor liberi în electroliți.
- 3) Energiile potențiale ale ionilor și electronilor în metale și electrolit ( $\theta + \tau$ ) dînd loc la forțe asupra acestor corpusculi, la trecerea lor din metal în electrolit, sau invers.

În § 15—29:

- 1) Determinarea diferenței de potențial între metal și electrolit, prin schimbul între cele două medii, atât a cationilor, cît și a electronilor. Acest schimb dă loc la o *difuziune compensată* a acestor corpusculi, ajungîndu-se la formula generală (3)

$$V = \theta - \frac{RT}{n} \ln \frac{[\text{M}^{n+}]_m - a}{[\text{M}^{n+}]_s + a'} = -\tau + RT \ln \frac{[e]_m - na}{[e]_s + na'}$$

prima expresie referindu-se la schimbul de cationi, iar a doua la schimbul de electroni. Aceste expresii reducîndu-se, în cazul metalului în contact cu soluția unei sări a sa, la

$$V = \theta - \frac{RT}{n} \ln \frac{[\text{M}^{n+}]_m}{[\text{M}^{n+}]_s},$$

iar în cazul electronilor inatacabili, la

$$V = \tau + RT \ln \frac{[e]_m}{[e]_s}.$$



2) Se stabilește că sediul f.e.m. în pile se găsește la suprafețele de contact între metal și electrolit, diferența de potențial la sudura între metale fiind nulă sau neglijabilă.

În § 30 se stabilește relația fundamentală între energia potențială,  $\theta + \tau$  și căldura de ionizare  $q$ , a metalului în electrolitul considerat.

$$\theta + \tau = q.$$

În § 31—47:

1) Considerînd o pilă reversibilă, gen Daniell, se demonstrează pe cale cinetică, formula dată de termodinamică

$$E = Q + T \frac{dE}{dT}$$

arătîndu-se că, coeficientul de temperatură

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{R}{2} \ln \frac{[Cu^{++}]_m}{[Zn^{++}]_m} \cdot \frac{[Zn^{++}]_s}{[Cu^{++}]_s}$$

este, după cum observă N e r n s t fără a explica faptul, foarte mic. În teoria noastră explicația este, că  $R$  este foarte mic, 0,000086, iar concentrațiile  $[M^{n+}]$  ale cationilor în metale sînt aproape aceleași, iar concentrațiile  $[M^{n+}]$ , nu diferă mult între ele.

2) Se determină valorile mărimilor cuprinse în formulele care dau diferența de potențial la electrozi și f.e.m. a pilei Daniell (formula (3)).

3) Se arată mecanismul fenomenelor ce se petrec la electrozii pilei Daniell, în timpul funcționării acestei pile.

4) Necesitatea existenței difuziunii compensate și în genere a difuziunii.

În orice pilă electrică, pentru ca f.e.m. să nu fie nulă, trebuie să existe o difuziune compensată sau nu, a ionilor sau electronilor, la cel puțin unul din contactele între diferitele medii constituind pila.

Tot difuziunea este motivul pentru care legea lui Volta nu este aplicabilă cînd intervin electrozi lichizi, care dau loc la difuziunea obișnuită a ionilor la contactul între două soluții, sau la difuziunea compensată între metal și soluție.

În § 48 se stabilește legătura între teoria noastră și teoria existentă (N e r n s t), introducîndu-se potențialele electrolitice  $U$  și arătînd că formula lui N e r n s t

$$V = U + \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_s}{[M^{n+}]_m}$$

este, în primă aproximație, o consecință a teoriei noastre.

În § 49—52 se stabilește că, în limitele în care principiul lui Berthelot poate fi considerat exact, potențialul electrolitic  $U$  al unui metal, este egal cu căldura de neutralizare  $q$ , a ionului său, sau cu alte cuvinte cu afinitatea acestui ion pentru electron

$$U = q$$

f.e.m. a unei pile reversibile, gen Daniell, putînd fi scrisă

$$E = U_1 - U_2 \text{ sau } E = \theta_1 - \theta_2 \text{ sau } E = q_1 - q_2.$$

În § 53 se arată că destinderea electronilor este cauza directă a energiei produsă de pilele electrice.

În § 54—55 se arată rolul reacției chimice în pilele electrice, și deosebirea între atacul direct, spre exemplu al zincului prin sulfatul de cupru și folosirea acestui atac în pila electrică.

## CAPITOLUL VI

## EFFECTUL VOLTA

## GENERALITĂȚI. DEFINIȚII

57. Dacă se formează un condensator cu armături din metale diferite, de exemplu zinc și cupru, și dacă se reunesc metalice cele două armături, se constată că ele sînt încărcate, zincul pozitiv și cuprul negativ. Acesta este efectul Volta.

Mai mulți fizicieni iluștri s-au ocupat de acest fenomen: Volta, Helmholtz, Kohlrausch, Kelvin, Lodge, Pellat, Einstein, Debye, M. de Broglie, Richardson, Compton, Milikan, Sommerfeld și alții. Cu toate numeroasele lucrări experimentale și teoretice ale acestor savanți, efectul Volta nu este decît în parte lămurit.

S-a pus mai întîi întrebarea dacă f.e.m., cauza încărcării condensatorului, se găsește la contactul metalelor (la sudură), sau la suprafața lor. Lordul Kelvin localiza f.e.m. la sudura metalelor, Lodge la suprafața lor.

Se pare că astăzi chestiunea este tranșată în sensul că f.e.m. la sudură este neînsemnată, astfel după cum s-a stabilit în teoria electronică, și că, cauza efectului Volta observat, se găsește la suprafața celor două metale.

Ar mai rămîne de lămurit fenomenele ce se petrec la suprafața de contact a metalelor cu mediul ambiant.

58. Ne propunem, aici, să încadrăm efectul Volta în teoria noastră generală a f.e.m. de contact expusă în § 15 și următoarele.

Vom adopta concepția următoare care, în parte, a fost deja exprimată în mod mai mult sau mai puțin clar.

a) Între un metal și mediul ambiant, fie că este gazos, lichid sau chiar solid, există o diferență de potențial bine determinată, care depinde atît de natura metalului cît și de aceea a mediului cu care se găsește în contact, și independentă de un eventual contact al metalului cu alt metal cu care nu formează condensator.

b) Nu există diferență esențială între fenomenul care se petrece la suprafața de contact metal-electrolit, și acela care se petrece la contactul unei lame metalice cu gazul sau vaporii care o înconjură, gazul trebuind să fie considerat ca un electrolit de conductibilitate mai mult sau mai puțin bună, după gradul său de ionizare; și aceasta pînă la cazul extrem cînd presiunea gazului și conductibilitatea sa se anulează, adică pînă la cazul vidului.

c) Două lame de metale diferite  $A$  și  $B$ , care se găsesc într-un mediu oarecare, și legate printr-un fir de metal  $A$  sudat la lama  $B$ , constituiesc o pilă electrică a cărei f.e.m. este suma f.e.m. la sudura  $A-B$  și la contactele lamelor cu mediul ambiant.

Dacă lamele, fie că sînt sau nu acoperite de păături subțiri gazoase, lichide sau solide, sînt separate printr-un izolant sau prin vid, pila produce de asemenea un curent, de data aceasta tranzitoriu, și încarcă condensatorul format de cele două lame. F.e.m. a acestei pile măsoară tocmai efectul Volta.

## DIFERENȚA DE POTENȚIAL ÎNTRE METAL ȘI VID SAU GAZ

59. Să aplicăm formula (14) generalizată la un metal  $n$  valent

$$V = \theta - \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_m}{[M^{n+}]_s + a} = -\tau + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_s + na}, \quad (29)$$

în cazul unei lame metalice cu suprafață perfect curată, așezată în vid; mediul fiind vidul,  $[M^{n+}]_s = [\bar{e}]_s = 0$

$$V_s^m = \theta_s^m - \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_m}{a_s} = -\tau_s^m + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{na_s} \quad (30)$$



$\theta_v^m$ ,  $\tau_v^m$  fiind lucrul mecanic de trecere a echivalentului electrochimic de cationi și electroni din metal în vid.

La suprafața  $S$  a metalului se va forma deci o pătură subțire unde densitatea de cationi și de electroni scade de la  $a_v$  și  $na_v$  la zero, pe măsură ce ne îndepărtăm de  $S$ .

Cationii și electronii ies în mod continuu din metal, întreținând această pătură, unde acești corpusculi se recombina reintroducându-se în metal sub formă de atomi neutri (difuziune compensată, § 23).

Eliminând pe  $a_v$  între cele două expresii ale lui  $V_v^m$  (30) obținem pentru această mărime, *diferența de potențial între metal și vid*

$$V_v^m = \frac{1}{n+1} \left( n \theta_v^m - \tau_v^m + RT \ln \frac{[e]_m}{n[M^{n+}]_m} \right). \quad (31)$$

#### EFFECTUL VOLTA ÎNTRE DOUĂ METALE CU SUPRAFEȚE PERFECT CURATE ÎN VID. PILA CU VID

**60.** Să considerăm, ca exemplu concret (fig. 12, *a* și *b*), cazul metalelor cupru și zinc în vid; să sudăm la lama de cupru

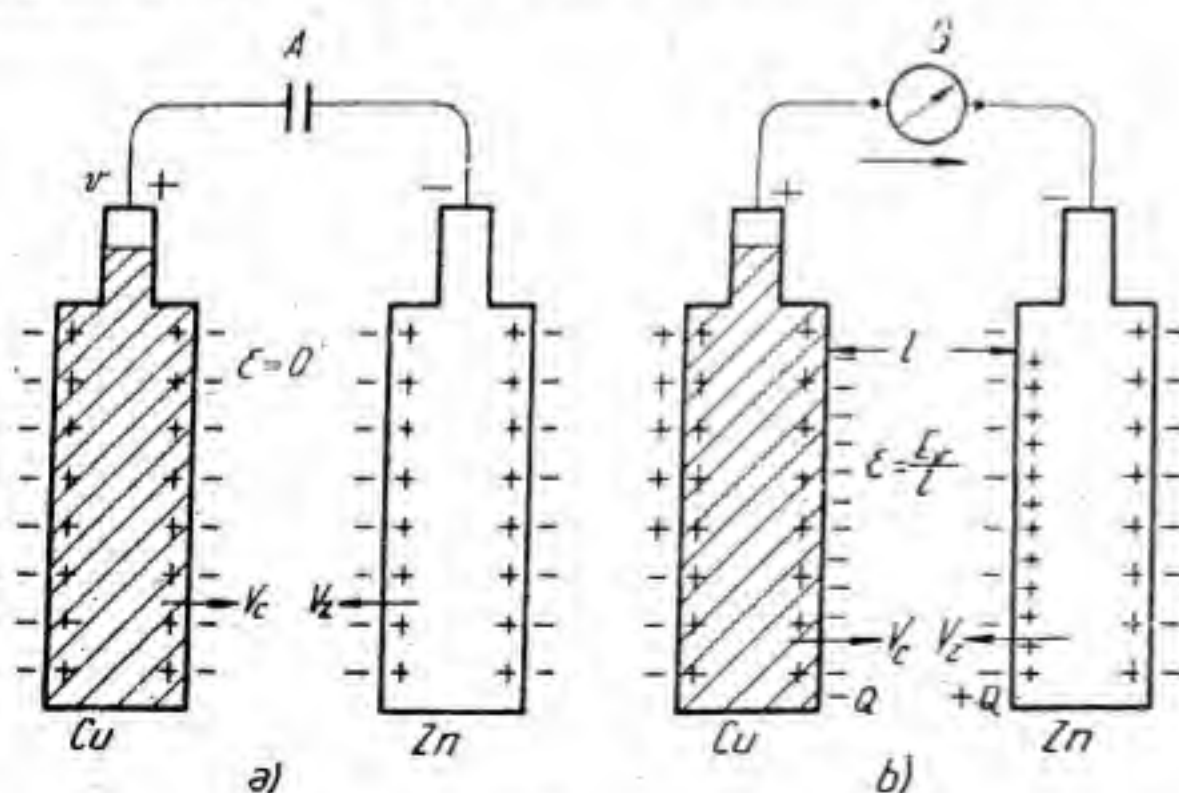


Fig. 12

un fir de zinc, formînd astfel o *pilă cu vid*, analogă cu *pila Daniell*.

În relația (31), înlocuind pe  $m$ , respectiv cu  $c$  și  $z$  (pentru cupru și zinc) și făcînd  $n = 2$ , se obține

$$V_v^c = \frac{1}{3} \left[ 2\theta_v^c - \tau_v^c + RT \ln \frac{[e]_m}{2[Cu^{++}]_m} \right],$$

$$V_v^z = \frac{1}{3} \left[ 2\theta_v^z - \tau_v^z + RT \ln \frac{[e]_m}{2[Zn^{++}]_m} \right];$$

neglijînd pe  $v$ , diferența de potențial la sudură, și făcînd  $\tau_v^c = \tau_v^z$  (§ 28) obținem pentru f.e.m. a *pilei cu vid*, deci pentru efectul Volta în vid

$$V_v^c - V_v^z = E_v = \frac{2}{3} \left[ \theta_v^c - \theta_v^z - \frac{RT}{2} \ln \frac{[Cu^{++}]_m}{[Zn^{++}]_m} \right]. \quad (32)$$

Pe de altă parte, neglijînd în formula (13) pe  $z'$  și presupunînd  $[Cu^{++}]_s = [Zn^{++}]_s$  pentru f.e.m. a *pilei Daniell* (§ 31), găsim

$$E_D = \theta_c - \theta_z - \frac{RT}{2} \ln \frac{[Cu^{++}]_m}{[Zn^{++}]_m}. \quad (33)$$

Din comparația formulelor (32) și (33) rezultă între altele drept consecință a prezentei teorii, următoarele:

$\theta_c$  și  $\theta_z$  reprezintă lucrul mecanic de trecere al cationilor din metal în *electrolit*,

$\theta_v^c$  și  $\theta_v^z$  reprezintă lucrul mecanic de trecere al cationilor din metal în *vid*.

În pilele Daniell,  $\theta_c > \theta_z > \theta_{Mn} > \text{etc.}$ , metalele se rînduiesc în ordinea potențialelor electrolitice.

Este extrem de probabil că și  $\theta_v^c > \theta_v^z > \theta_v^{Mn} > \text{etc.}$  și că deci și din punctul de vedere al efectului Volta, metalele se rînduiesc în ordinea potențialelor normale electrolitice.

#### FUNCȚIONAREA PILEI CU VID

**61.** În figura 12, *a* sînt reprezentate de o parte și de alta a suprafeței metalelor, sarcinile  $+$  și  $-$ , mai numeroase pe Cu ca pe Zn, formînd pătura dublă căreia i se datoresc diferențele de potențial  $V_v^c$ ,  $V_v^z$ .

Suprafețele metalelor mai sînt acoperite, după cum s-a arătat mai sus, cu o pătură subțire neutră formată din cationi, electroni și molecule neutre, ca rezultat al difuziunii compensate.

Cîmpul electric între cele două lame-armături este nul.

Un electrometru  $A$  de mică capacitate în raport cu capacitatea condensatorului, format de lamele  $\text{Cu}$  și  $\text{Zn}$ , arată diferența de potențial sau f.e.m.  $E_v = V_v^c - V_v^z$ .

Dacă reunim (fig. 12,  $b$ ) cele două lame-armături printr-un fir trecînd printr-un galvanometru balistic  $G$ , acesta arată că o cantitate de electricitate,  $Q = CE_v$ , îl străbate; fețele armăturilor acoperindu-se cu sarcinile  $+Q$  și  $-Q$ , iar între armături cîmpul devine,  $\varepsilon = \frac{E_v}{l}$ .

$Q$  și  $\varepsilon$  cresc cu capacitatea condensatorului  $C = \frac{S}{l}$ .

62. Din relația (30) deducem pentru  $V_v^c$ ,  $V_v^z$  și valorile

$$V_v^c = -\tau + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{2a_v^c}; \quad V_v^z = -\tau + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{2a_v^z}$$

deci pentru f.e.m. și expresia

$$E_v = V_v^c - V_v^z = RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{2a_v^c} - RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{2a_v^z}.$$

Cînd apropiînd armăturile, pila debitează și încarcă condensatorul, electronii trec de la zinc la cupru; ei străbat suprafața zincului comprimîndu-se de la  $2a_v^z$  la  $[\bar{e}]_m$  producînd căldura  $RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{2a_v^z}$ , străbat apoi firul de legătură și traversînd în sfîrșit suprafața cuprului se destind de la  $[\bar{e}]_m$  la  $2a_v^c$  absorbînd căldura  $RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{2a_v^c}$ .

În total căldura absorbită de mediul ambiant este

$$RT \ln \frac{a_v^z}{a_v^c}.$$

Această energie servește, jumătate pentru încărcarea condensatorului și jumătate la lucrul mecanic de apropiere a armăturilor.

Dacă se îndepărtează armăturile, se produce fenomenul invers, iar căldura  $RT \ln \frac{a_v^z}{a_v^c}$  este restituită mediului ambiant.

63. Fenomenul este în totul analog cu acela al unui condensator plan ale cărui armături sînt legate spre exemplu la o pilă Daniell, cu deosebire că schimbul de energie în loc să se producă cu pila Daniell se produce cu mediul ambiant prin intermediul pilei cu vid.

În ambele cazuri se poate obține între armături o diferență de potențial mult mai mare ca f.e.m. a pilei, apropiînd cît mai mult armăturile, pînă la contact — în cazul pilei cu vid — suprimînd apoi legătura cu pila și îndepărtînd apoi armăturile.

#### VERIFICĂRI EXPERIMENTALE

64. Mulți fizicieni au încercat să măsoare efectul Volta în vid între suprafețele metalice perfect curățate, a cărei valoare teoretică a fost stabilită mai sus.

Într-o teză \*) susținută la Universitatea din Greifswald, în 1932, sînt citate 82 de cercetări asupra efectului Volta; unele din aceste cercetări sînt rezumate, și găsim printre cele mai recente chiar, cînd valori pentru acest efect de ordinul de un volt, rînduindu-se în ordinea potențialelor normale, cînd valori nule sau aproape nule ale acestui efect.

Este greu de ales între rezultate așa de diverse. Valoarea experimentală a efectului Volta, așteaptă încă să fie stabilită cu certitudine și acceptată.

\*) H. Gericke, Über den Volta-Effekt. Inaugural-Dissertation.



## CAPITOLUL VII

## ACTIVITATEA

65. Originea noțiunii de *activitate* se găsește în insuccesul formulei lui Nernst, aplicată la calculul f.e.m. a pilelor de concentrație cu electroliți tari; în cazul ionilor monovalenți

$$E = \frac{v}{u+v} RT \ln \frac{\gamma_1 C_1}{\gamma_2 C_2},$$

$\gamma_1, \gamma_2$  fiind coeficienții de disociere.

G. N. Lewis a atribuit acest insucces faptului că ionii tari nu urmează legea gazelor, și a înlocuit concentrația  $\gamma C$  printr-o concentrație convențională, *activitatea*  $\alpha C$ ,  $\alpha$  fiind coeficientul de activitate. Activitatea prin definiție, satisface *legea gazelor* și prin urmare și *legea maselor*.

66. În realitate, după părerea noastră, insuccesul formulei lui Nernst ține numai de faptul că, la stabilirea acestei formule, nu s-a ținut seama de energia potențială a ionilor.

Un ion cum este  $\text{Ag}^+$ , situat în apă, are energia  $\theta_0$  a cîmpului electric datorit propriei sale sarcini.

Dacă se înlocuiește apa printr-o soluție de nitrat de argint, de constantă dielectrică diferită de aceea a apei, energia ionului devine  $\theta$  (în cele ce urmează  $\theta$  se referă la un echivalent electrochimic).

67. Să considerăm acum o pilă de concentrație cu nitrat de argint, presupus complet disociat, și de f.e.m.  $E$ . Să lăsăm pila să debiteze un coulomb, și energia  $E$ ; se știe că în același timp  $\frac{v}{u+v} = n$  echivalenți de nitrat trec de la concentrația  $C_1$

la concentrația  $C_2$  (și că un echivalent de argint metalic se dizolvă sub formă de  $\text{Ag}^+$  la anod, iar un echivalent de  $\text{Ag}^+$  se depune sub formă de argint metalic la catod).

Să aducem apoi pila la starea inițială, transportînd prin mașina termodinamică Van't Hoff,  $n$  echivalenți de  $\text{NO}_3 \text{ Ag}$  de la concentrația  $C_2$  la  $C_1$ , cheltuind mai întîi lucrul mecanic  $2n RT \ln \frac{C_1}{C_2}$ , pentru a comprima ionii de la  $C_2$  la  $C_1$ , apoi *lucrul mecanic care corespunde la diferența de energie a ionilor*

$$2n (\theta_1 - \theta_2)$$

în presupunerea că energia ionilor  $\text{Ag}^+$  și  $\text{NO}_3^-$  este aceeași. Lucrul mecanic total, egal cu  $E$ , este

$$E = \frac{2v}{u+v} \left( RT \ln \frac{C_1}{C_2} + \theta_1 - \theta_2 \right). \quad (34)$$

68. Această formulă (34) diferă de aceea a lui Lewis

$$E = \frac{2v}{u+v} RT \ln \frac{\alpha_1 C_1}{\alpha_2 C_2} \quad (35)$$

prin aceea că, coeficienții de activitate  $\alpha$  sînt înlocuiți cu energiile  $\theta$ , potrivit relației

$$\theta = RT \ln \alpha^* \quad (36)$$

energiile  $\theta$  pot deci să fie determinate prin aceleași experiențe care determină coeficienții  $\alpha$ .

Relația (36) este aceea găsită pe cale teoretică de Debye și Hückel<sup>\*)</sup>, care au calculat valoarea lui  $\theta$ , găsind-o proporțională cu  $\sqrt{C}$ .

$$*) RT \ln \frac{C_1}{C_2} + \theta_1 - \theta_2 = RT \ln \frac{\alpha_1 C_1}{\alpha_2 C_2} = RT \ln \frac{C_1}{C_2} + RT \ln \alpha_1 - RT \ln \alpha_2,$$

$$\theta_1 - \theta_2 = RT \ln \alpha_1 - RT \ln \alpha_2.$$

\*) E. Debye și Hückel, *Les électrolytes forts*, Congrès international d'électricité, Paris, 1932.

Relația (36) este verificată aproximativ de experiență; rezultă de aici că formula noastră (34) a f.e.m. a unei pile de concentrație este confirmată prin calcul și experiență.

69. În demonstrația formulei (34) am presupus că ionii urmează legea gazelor căci, în afara teoriei bazată pe noțiunea de activitate, nici un motiv teoretic, nici o experiență, nu ne îndreptățește să credem că ionii nu urmează legea gazelor, în soluția diluată, sau aceea a lui Van der Waals în soluție concentrată. În ambele cazuri vitezele de agitație ale ionilor, ca și aceea a tuturor corpusculilor care se găsesc în soluție, trebuie să satisfacă legea de echipartiție a energiei,  $mv^2 = 3 RT$ .

Or, tocmai contrariul se admite în mod implicit, cînd se afirmă — potrivit teoriei activității — că ionii nu urmează legea gazelor, căci deosebirea față de această lege, prevăzute de teoria în chestiune, nu pot fi explicate prin apropierea moleculelor după ideile lui Van der Waals, căci aceste deosebiri sînt, sau prea mari sau chiar de sens contrar față de cele prevăzute de formula lui Van der Waals\*.

#### ACTIVITATEA ȘI LEGEA MASELOR

70. Putem verifica că activitățile satisfăcînd legea gazelor satisfac și legea maselor.

Dacă concentrațiile obișnuite ale ionilor tari nu satisfac legea clasică a acțiunilor maselor, pe scurt legea maselor, motivul este că la stabilirea acestei legi prin termodinamică s-a considerat numai molecule neutre, fără sarcini electrice. Pentru ionii tari — la stabilirea legii maselor — trebuie să se țină seama, cum s-a arătat mai sus, de sarcina lor electrică, adică de energia lor potențială variabilă cu concentrația soluției.

Să considerăm spre exemplu echilibrul  $KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$  și să-i aplicăm, pentru demonstrația legii maselor, raționamentul bine cunoscut (mașina termodinamică a lui Van't Hoff).

\* Lewis, *Chimie Physique*, vol. II, p. 189.

Lucrul mecanic total al transportului ionilor  $K^+$ ,  $Cl^-$ , de la concentrația  $C_1$  la  $C_2$  și a moleculelor  $KCl$  de la  $C_2$  la  $C_1$ , ce trebuie să fie nul, este

$$RT \ln \frac{[K^+]_1}{[K^+]_2} + \theta_1^K - \theta_2^K + RT \ln \frac{[Cl^-]_1}{[Cl^-]_2} + \theta_1^{Cl} - \theta_2^{Cl} + RT \ln \frac{[KCl]_2}{[KCl]_1} + \theta_2^{KCl} - \theta_1^{KCl} = 0,$$

de unde

$$\frac{[K^+]_1 [Cl^-]_1}{[KCl]_1} e^{\frac{\theta_1^K + \theta_1^{Cl} - \theta_1^{KCl}}{RT}} = \frac{[K^+]_2 [Cl^-]_2}{[KCl]_2} e^{\frac{\theta_2^K + \theta_2^{Cl} - \theta_2^{KCl}}{RT}} = \text{const.}$$

Aceasta este expresia corectă a legii maselor, aplicabilă la concentrațiile obișnuite ale ionilor și moleculelor.

Dacă în această formulă se înlocuiesc energiile  $\theta$  prin valorile lor  $RT \ln \alpha$ , se verifică imediat că activitățile satisfac legea obișnuită a maselor.

$$\frac{\alpha_1^K [K^+]_1 \alpha_1^{Cl} [Cl^-]_1}{\alpha_1^{KCl} [KCl]_1} = \frac{\alpha_2^K [K^+]_2 \alpha_2^{Cl} [Cl^-]_2}{\alpha_2^{KCl} [KCl]_2} = \text{const.}$$

#### ACTIVITATEA ȘI LEGILE LUI RAOULT

71. Noțiunea de activitate a fost extinsă de G. N. Lewis și la alte fenomene dominante de termodinamică, cum sînt legile lui Raoult, înlocuind concentrațiile obișnuite prin *activități* pe care — pentru acest motiv — le numește și *concentrații termodinamice*.

Dar nu era posibil ca o noțiune fictivă să nu conducă la contradicții, după cum s-a întîmplat cu *tensiunea de disoluție a metalelor*.

72. Legile lui Raoult nu sînt satisfăcute de soluțiile ionilor tari; iată motivul:

În demonstrația termodinamică a formulelor care dau scăderea tensiunii vaporilor, a punctului de congelare și urcare a punctului de fierbere a soluțiilor, intervine lucrul mecanic  $dT$ , necesar pentru a face să varieze cu  $dv$  volumul unui echi-



valent al corpului dizolvant sub presiunea osmotică  $P$ . Pentru moleculele neutre acest lucru mecanic este  $Pdv$ , dar pentru ioni trebuie adăugat lucrul mecanic corespunzând la variația energiei lor  $\theta$ , adică  $-\frac{d\theta}{dv} dv$ , astfel că lucrul mecanic total este

$$dT = \left( P - \frac{d\theta}{dv} \right) dv;$$

dar concentrația soluției fiind  $C$ ,  $v = \frac{1}{C}$ ,  $dv = -\frac{dC}{C^2}$ , deci

$$dT = \left( P + C^2 \frac{d\theta}{dC} \right) dv, \text{ unde } \theta = RT \ln \alpha.$$

După calculul menționat al lui Debye și Hückel,  $\theta$  este proporțional cu  $C^{\frac{1}{2}}$ ,  $\theta = KC^{\frac{1}{2}}$ , experiența verificând aproximativ această proporționalitate,

$$\frac{d\theta}{dC} = \frac{K}{2} C^{-\frac{1}{2}} = \frac{\theta}{2C} = \frac{RT \ln \alpha}{2C}$$

și obținem în definitiv, observând că  $P = \frac{RT}{v} = CRT$ :

$$dT = \left[ P + \frac{C\theta}{2} \right] dv = \left[ P + \frac{CRT \ln \alpha}{2} \right] dv = P \left( 1 + \frac{\ln \alpha}{2} \right) dv.$$

În formula care dă scăderea tensiunii de vapor,

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{C_m}{\rho} = \frac{P}{RT} \frac{m}{\rho},$$

trebuie deci înlocuit  $P$  cu  $P \left( 1 + \frac{\ln \alpha}{2} \right)$ ; se obține atunci

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{m}{\rho} C \left( 1 + \frac{\ln \alpha}{2} \right).$$

Se obține de asemenea pentru formula scăderii punctului de congelare și de ridicare a punctului de fierbere

$$\frac{L_p \Delta T}{RT^2} = C \left( 1 + \frac{\ln \alpha}{2} \right).$$

73. După cum se vede în toate formulele Raoult, concentrația  $C$  a soluției este înlocuită cu  $C \left( 1 + \frac{\ln \alpha}{2} \right)$ , coeficienții  $\alpha$  (deci energiile  $\theta$ ) trebuie să fie determinați numai prin măsurarea f.e.m. ale pilelor de concentrație.

După Lewis,  $C$  ar trebui înlocuit, în aceste formule stabilite termodinamic, cu activitatea  $\alpha C$  (denumită de el și concentrație termodinamică). Aceasta ar fi desigur o eroare, iar rezultatele obținute pentru determinarea lui  $\alpha$  prin scăderea punctului de congelare, spre exemplu, ar fi inexacte și diferite de  $\alpha$  determinate prin măsurări de f.e.m.

74. În concluzie, în cele două note publicate anterior \*) spuneam:

„Tout en rendant hommage aux travaux de G. N. Lewis, nous pensons avoir montré que l'activité  $\alpha C$ , ne correspond pas à une propriété particulière des ions, les rendant propres à satisfaire aux lois de la thermodynamique, mais qu'elle est une grandeur fictive dont l'emploi a été, sans doute utile, mais à laquelle on devrait renoncer en faveur d'une grandeur réelle; l'énergie potentielle des ions, dépendant de leur concentration dans le milieu où ils se trouvent”.

\*) C.R. Acad. Sci. Paris, 1949.

CAPITOLUL VIII

ATAFUL METALELOR

75. Cauza atacului metalelor de către acizi, oxigen sau halogeni; motivul pentru care acest atac variază cu natura metalului, cu concentrația soluției și cu temperatura, precum și alte particularități ale acestui atac nu sînt sau sînt puțin cunoscute.

Acest fenomen își găsește însă explicația completă, în teoria noastră (electronică).

Să considerăm o lamă de metal — presupus pentru simplificare monovalent — în contact cu o soluție, conținînd, pe lîngă ionii acestui metal, unul sau mai mulți din corpuri mai sus menționați (acizi, oxigen, halogeni).

Diferența de potențial între metal și soluție ar fi potrivit formulei (14),

$$V = \theta - RT \ln \frac{[M^+]_m}{[M^+]_s + a} = -\tau + RT \ln \frac{[e]_m}{[e]_s + a} \quad (37)$$

76. Această formulă presupune însă că fluxul de electroni și cationi trecînd din metal în soluție (§ 21), nu întîlnește corpusculi ca,  $H^+$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ , etc. a căror afinitate pentru electroni să fie comparabilă sau superioară afinității electronilor pentru cationii metalului.

Dacă însă acesta este cazul, atunci electronii ieșind din metal, se unesc cu acești corpusculi formînd corpusculii  $H$ ,  $O^{--}$ ,  $Cl^-$  etc., iar cationii împreună cu acești din urmă corpusculi, vor difuza în parte spre masa soluției, iar în parte vor mări concentrația  $[M^+]_s$ , din vecinătatea suprafeței de contact. Aceasta înseamnă că *metalul se dizolvă*.

După cîtva timp — dacă temperatura este constantă — un regim se stabilește, concentrația cationilor la suprafața metalului  $[M^+]_s$  este mai mare ca  $[M^+]_s$ , de asemenea  $[e]_s > [e]_s$ .

$$V = \theta - RT \ln \frac{[M^+]_m}{[M^+]_s + a} = -\tau + RT \ln \frac{[e]_m}{[e]_s + a}$$

77. Așadar, atacul unui metal de o soluție este determinat :

a) De existența difuziunii descrisă la § 20, care dă naștere concentrației suplimentare  $a$ , respectiv  $a'$ .

Dacă această difuziune nu ar exista, adică dacă cele două expresii (formulele (1) și (2)) :

$$V_1 = \theta - RT \ln \frac{[M^+]_m}{[M^+]_s}, \quad V_2 = -\tau + RT \ln \frac{[e]_m}{[e]_s}$$

ar fi egale și  $a$  ar fi nul, atacul metalelor n-ar fi posibil, căci nici o forță nu solicită cationii sau electronii să iasă din metal; forțele de expansiune a acestor corpusculi  $RT \ln \frac{[M^+]_m}{[M^+]_s}$ ,

$RT \ln \frac{[e]_m}{[e]_s}$  fiind echilibrate respectiv de  $\theta - V_1$ , și de  $\tau + V_2$ .

b) De afinitatea mai mare a electronilor pentru corpusculii  $H^+$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  etc. ce se găsesc în soluție, decît pentru cationii metalului.

78. La început intensitatea reacției este determinată cantitativ de valoarea lui  $a$  din formula (37); presupunînd că la început soluția nu conține cationi  $[M^+]_s = 0$ , scoatem din această formulă :

$$a = -\frac{[e]_s}{2} + \sqrt{\frac{[e]_s^2}{4} + [M^+][e]_m \cdot e^{\frac{\theta + \tau}{RT}}}$$

Din această expresie rezultă următoarele consecințe, în întregime verificate de experiență :

a) Pentru un același  $\theta + \tau$  (pentru un anumit metal),  $a$  va fi cu atît mai mare, atacul cu atît mai intens, cu cît  $[e]_s$  va fi mai mic, deci cu cît soluția va fi mai concentrată în corpusculi ca  $H^+$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  etc.

b) Pentru o anumită concentrație a soluției și pentru un anumit metal, atacul crește repede cu temperatura  $T$ .



c) Pentru o aceeași concentrație a soluției și o aceeași temperatură, metalele cu  $\theta + \tau$  mic, vor fi cele mai intens atacate.

Am arătat la § 49, formula (27), că aproximativ :

$$\theta + \tau = q = U$$

așadar metalele, în privința intensității atacului lor de către corpusculi  $H^+$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  etc. se rînduiesc în ordinea potențialelor normale electrolitice.

79. Este de observat că mărimile  $\theta + \tau$  intervin de două ori în atacul metalelor; mai întâi pentru că  $a$  crește cînd  $\theta + \tau$  scade, apoi (potrivit punctului *b*) de la § 77), pentru că cu cît  $\theta + \tau$ , este mai mic cu atît mai mult afinitatea electronilor pentru corpusculi  $H^+$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  etc. întrece afinitatea electronilor pentru cationii metalului, măsurați tocmai prin  $\theta + \tau$ .

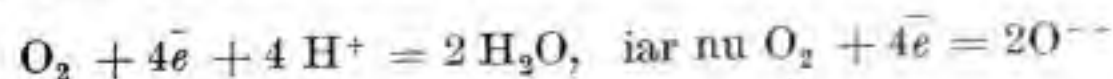
80. Viteza de disoluție a metalului depinde la început de  $a$  (și de  $\theta + \tau$ ), ea scade apoi cu  $a$  care scade pe măsură ce crește  $[M^+]_s$ ; rezultă de aici că atunci cînd regimul este stabilit, viteza de disoluție la temperatură constantă, este mult mai mică ca la începutul atacului.

81. Dacă este vorba de o soluție acidă, degajarea de hidrogen (cînd există), mărește considerabil concentrația de electroni în vecinătatea suprafeței de contact, micșorează valoarea lui  $a$ , deci viteza de disoluție.

Găsim astfel explicația încetării atacului zincului de către acidul sulfuric, cauza nu este deci pătura de hidrogen ce s-ar forma la suprafața zincului.

82. Soluția de acid sulfuric nu atacă cuprul. Dacă însă introducem soluția într-o bombă calorimetrică și introducem apoi oxigen sub presiune, constatăm că, cuprul este atacat formîndu-se sulfat de cupru (nu oxid).

Rolul oxigenului este mai întâi să reducă  $[e]$ , concentrația electronilor în soluție și să mărească pe  $a$  apoi să capteze electronii care ies din metal, potrivit desigur reacției



în modul acesta cationul  $Cu^{++}$  rămîne liber, nu formează  $CuO$ .

83. Aceleași considerații se aplică la atacul metalelor cu soluții conținînd halogeni. Electronii au pentru halogeni o afinitate superioară chiar afinității pentru ionii metalelor nobile cu un  $\theta + \tau$  mare, și pentru ionii  $H^+$ .

Și aici se fac simțite cele două influențe *a*) și *b*) (§ 77), mai mult decît în cazul hidracizilor; acesta este motivul pentru care soluțiile conținînd halogeni atacă aurul și metalele din grupa platinei.

84. Forța excepțională a acidului azotic este datorită ușurinței cu care pune în libertate oxigenul. Reacția de mai sus împiedică degajarea de hidrogen și, prin consumația de oxigen produce degajarea de vapori nitroși.

85. Mecanismul prin care un metal este atacat de acizi, oxigen, halogeni etc., mai sus expus și confirmat de experiență, constituie o confirmare a teoriei noastre, în special în ceea ce privește fenomenul de difuziune descris la § 20, datorită căruia atacul metalului este posibil.

## ELECTRODUL GAZOS

37. Iată, după *Handbuch der allgemeinen Chemie*<sup>\*</sup>, ce se înțelege prin electrod gazos :

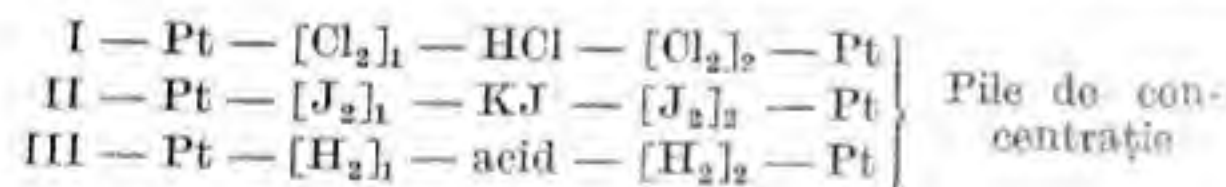
„Dacă considerăm un electrod inatacabil, ca platina, în contact cu un metaloid în formă de gaz, sau cu o soluție a acestuia, și care este înmuiat într-o soluție de anioni ai metaloi-

## CAPITOLUL IX

## PILE CU ELECTROZI INATACABILI

36. Se obține o pildă electrică cind se introduce doi electrozi identici sau diferiți, neatacabili, în doi electroliti care se ating ; sau doi electrozi diferiți în același electrolit.

Nu există, în teoriile actuale, o explicație generală a funcționării acestui gen de pile, cum sînt între altele următoarele :



IV — Pt $[\text{H}_2]$ —[H<sup>+</sup>]<sub>1</sub> (soluții) [H<sup>+</sup>]<sub>2</sub>—[H<sub>2</sub>] Pt ; Măsurare de pH

V — Pt[O<sub>2</sub>]<sub>1</sub> — acid sulfuric — [O<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Pt ; Pilă de concentrație

VI Pt [O<sub>2</sub>]<sub>1</sub> — acid sulfuric — [H<sub>2</sub>]<sub>1</sub> Pt ; Pila Grove

VII Pt — [acid]<sub>1</sub> — [acid]<sub>2</sub> — Pt

VIII Pt — [bază]<sub>1</sub> — [bază]<sub>2</sub> — Pt

IX Pt — [bază]<sub>1</sub> — [acid]<sub>2</sub> — Pt ; Pila Becquerel

X Pt — [Sare A]<sub>1</sub> — [Sarea B]<sub>2</sub> — Pt

XI Pt platinată — Electrolit — Pt lucie sau aur ; Pile K cu gaze

Pentru explicația celor dintîi șase pile (I—VI), s-a înagurât electrodul gazos.

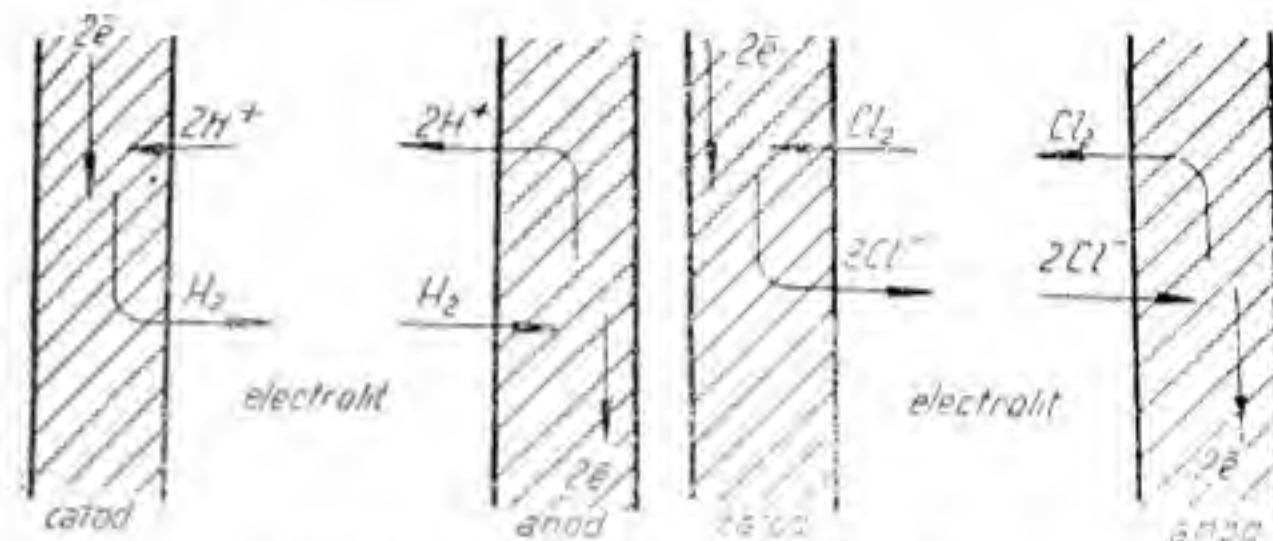


Fig. 13

Fig. 14

dului considerat, atunci atomii metaloidului, care se găsesc în imediata vecinătate a platinei, sau mai exact, care se găsesc dizolvați sau absorbiți de platină, vor tinde să formeze ioni, prin fixarea de electroni, din o mică parte din conținutul de electroni al electrodului neatacabil. Soluția se încarcă negativ, platina pozitiv, așa că se naște o diferență de potențial a cărei valoare depinde de tendința metaloidului de a capta electroni cu care să formeze anioni, sau de presiunea de disoluție a metaloidului pe de o parte, și de presiunea osmotică a anionilor din electrolit pe de altă parte”.

Cu alte cuvinte avem de-a face cu electrozi de hidrogen, oxigen, clor etc. gaze cărora ca și metalelor, li se atribuie o tensiune de disoluție, în virtutea căreia acești electrozi aruncă, în electrolitul cu care se găsesc în contact, ioni H<sup>+</sup>, O<sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> etc.

Potrivit acestei concepții (fig. 13) :

<sup>\*</sup>) 1930, vol. VIII, p.578.



În timpul funcționării ca anod, electrodul de hidrogen, spre exemplu, primește continuu gazul sub formă moleculară, și îl trimite în electrolit sub formă de ioni  $H^+$ , concentrația de hidrogen scade; iar când electrodul este catod, primește gazul sub formă de ioni,  $H^+$ , și îl trimite în electrolit sub formă de molecule; concentrația hidrogenului la electrod crește.

Când electrodul este de clor și funcționează drept catod, primește clorul sub formă moleculară și îl trimite în electrolit sub formă de ioni,  $Cl^-$ , iar când este anod, electrodul de clor primește ionii  $Cl^-$  și îi retrimite în electrolit sub formă de molecule,  $Cl_2$  (fig. 14).

88. Noțiunea de electrod gazos se sprijină pe noțiunea de presiune de soluție a metalelor, extinsă și la gaze; această noțiune, după cum s-a văzut (§ 1—6), este pur formală necorespunzând unei realități fizice; dar în noțiunea de electrod gazos intervin și ipotezele mai sus expuse. Aceste ipoteze li se pot face obiecții care rămân fără răspuns:

a) Pentru ce metalul se mărginește la rolul de purtător al gazelor și nu aruncă și el proprii săi ioni în electrolit? Căci în lipsa gazelor, între platină și electrolit (fără gaze), trebuie să existe o diferență de potențial datorită presiunii de soluție a platinei. Ce devine această diferență de potențial când există gaze?

b) Dacă gazul este hidrogen, s-ar putea asimila acest gaz, care formează ioni pozitivi, cu metalele; dar când gazul este clorul, cum poate fi vorba de tensiunea de soluție a clorului?

c) Clorul captează un electron devenind ionul  $Cl^-$ , care este aruncat în electrolit; dar pentru ce electronii liberi din metal, nu au tensiune de soluție și nu sînt aruncați în electrolit decât atunci când sînt captați de atomul de clor?

d) În sfîrșit modul de funcționare, arătat mai sus, al electrodului gazos, imaginat „ad hoc” fără vreo altă aplicare, pare absurd.

În rezumat, ipotezele intervenind în noțiunea de electrod gazos, inclusiv ipoteza tensiunii de soluție a gazelor, sînt așa de neverosimile că nu pot suferi o discuție. Ele au fost și sînt totuși acceptate cu seninătate, fără obiecții; desigur din cauză că, singură, această noțiune dădea posibilitatea unei explicări, cel puțin formale, a diferenței de potențial între

metal și electrolit conținînd un gaz, dar și datorită marii autorități științifice a genialului lor autor.

Noțiunea de electrod gazos o găsim în toate tratatele de electrochimie, iar măsura pH-ului se face în baza acestei noțiuni.

89. Această noțiune formalistă, nu explică însă funcționarea pilelor VII—XI, în electrolitul acestor pile neexistînd ioni de platină, potențialul electrodului de platină ar deveni infinit.

Dar chiar în cazul pilei I, noțiunea în chestiune presupune existența ionului  $Cl^-$  în electrolit; experiența arată însă că această pilă are o f.e.m. chiar cînd se înlocuiește acidul clorhidric cu acid sulfuric sau cu apă.

#### APLICAREA TEORIEI ELECTRONICE

90. Prezenta teorie (electronică) dă explicația funcționării tuturor pilelor cu electrozi inalterabili, făcînd-o să intre în cadrul teoriei generale expuse în § 16—30.

Formula (3)' a diferenței de potențial între metal și electrolit, aplicată cazului unei pile cu electrozi identici inalterabili, și electrolitii 1 și 2, neconținînd cationi ai metalului  $[M^+]_x = d$  dă respectiv

$$V_1 = \theta - \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_1}{a_1} = -\tau + RT \ln \frac{[e]_m}{[e]_1 + na_1}, \quad (38)$$

$$V_2 = \theta - \frac{RT}{n} \ln \frac{[M^{n+}]_2}{a_2} = -\tau + RT \ln \frac{[e]_m}{[e]_2 + na_2} \quad (39)$$

unde  $n$  este valența metalului.

$[e]_1, [e]_2$  concentrațiile electronice în electrolitii 1 și 2,  $a_1, a_2$ , fiind date chiar prin aceste relații f.e.m. a pilei va fi deci

$$E_{1,2} = V_1 - V_2 = RT \ln \frac{[e]_2 + na_2}{[e]_1 + na_1}. \quad (40)$$

Se verifică ușor că pentru anumite valori ale mărimilor  $\theta + \tau$  și  $n$ , de exemplu  $n = 4$ ,  $\theta + \tau = 1.5$  (platină)  $na$  este

neglijabil față de  $[\bar{e}]_s$ , chiar pentru valori mici ale lui  $[\bar{e}]_s$ . Într-adevăr se scoate din (38) sau (39):

$$([\bar{e}]_s + na) a^{\frac{1}{n}} = [\bar{e}]_m [M^{n+}]^{\frac{1}{n}} e^{-\frac{\theta + \tau}{RT}},$$

$$\frac{a}{[\bar{e}]_s} < \frac{[\bar{e}]_m [M^{n+}]^{\frac{1}{n}} e^{-\frac{\theta + \tau}{RT}}}{[\bar{e}]_s^{n+1}}$$

Cu,  $[\bar{e}]_m = e^{60}$ ,  $[M^{n+}] = e^{38}$ ,  $n = 4$ ,  $\theta + \tau = 1,5$ ,  $RT = 0,025$ , obținem

$$\frac{2a}{[\bar{e}]_s} < 2 \frac{(e^{60} \cdot e^8 \cdot e^{-60})^4}{[\bar{e}]_s^5} = 2 \frac{e^{32}}{[\bar{e}]_s^5}$$

chiar pentru  $[\bar{e}]_s = e^{10}$ ,

$$\frac{2a}{[\bar{e}]_s} = 2 \cdot [\bar{e}]^{-14}, \text{ deci } 2a \text{ este neglijabil față de } [\bar{e}]_s.$$

Formula (31) devine deci

$$E_{1,2} = RT \ln \frac{[\bar{e}]_2}{[\bar{e}]_1} \quad (41)$$

pe care o vom adopta, pentru a simplifica, deși nu poate înlocui totdeauna formula exactă.

#### PILA DE CONCENTRAȚIE CU IOD (I)

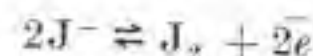
**91.** Această pilă este formată din două vase conținând o soluție de iodură de potasiu (presupusă complet disociată), și legate printr-un sifon; electrozi sînt spirale din fir de platină platinată.

În primul vas se introduce iod astfel ca, concentrația să fie  $[J_2]_1$ , în al doilea concentrația de iod este mai mică  $[J_2]_2$ .

F.e.m. a pilei este dată de formula

$$E = RT \ln \frac{[\bar{e}]_2}{[\bar{e}]_1}$$

În fiecare vas ionul  $J^-$  se disociază într-o foarte mică măsură potrivit teoriei noastre



și aplicînd legea maselor (deci aplicînd al doilea principiu)

$$[J^-]^2 = K [J_2] [\bar{e}]^2,$$

de unde

$$[\bar{e}] = \frac{[J^-]}{K [J_2]^{\frac{1}{2}}},$$

iar f.e.m. este (concentrația  $[J^-]$  fiind aceeași la ambii electrozi)

$$E_{1,2} = \frac{RT}{2} \ln \frac{[J_2]_2}{[J_2]_1},$$

adică exact formula clasică conform cu termodinamica.

Această pilă a fost experimentată de noi după cum se va vedea mai departe (§ 106). F.e.m. experimentală a fost găsită egală cu cea teoretică.

#### PILA DE CONCENTRAȚIE CU CLOR (II)

**92.** Este analogă cu precedenta, electrolitul fiind o soluție de acid clorhidric, iar în fiecare din cele două vase se introduce gazul clor sub concentrații deosebite.

Urmînd același raționament ca mai sus



$$[Cl^-] = K [Cl_2]^{\frac{1}{2}} [\bar{e}],$$

$$[\bar{e}] = \frac{[Cl^-]}{K [Cl_2]^{\frac{1}{2}}};$$

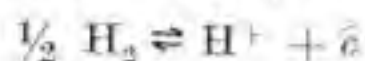
$$E_{1,2} = RT \ln \frac{[\bar{e}]_1}{[\bar{e}]_2} = \frac{RT}{2} \ln \frac{[Cl_2]_2}{[Cl_2]_1}.$$



## PILA DE CONCENTRAȚIE CU HIDROGEN (III)

93. Pila de concentrație cu hidrogen este analogă cu precedentele, electrolitul fiind o soluție de acid sulfuric, iar în fiecare din cele două vase se introduce gazul sub concentrațiile  $[H_2]_1$ ,  $[H_2]_2$ .

Potrivit teoriei noastre hidrogenul în soluție se disociază



și aplicînd legea maselor

$$[H_2]^{\frac{1}{2}} = K[H^+].[e],$$

de unde

$$[e] = \frac{[H_2]^{\frac{1}{2}}}{K[H^+]};$$

deoarece disociația hidrogenului este foarte mică, concentrațiile nu sînt sensibil modificate, iar f.e.m. este

$$E_{1,2} = TR \ln \frac{[e]_1}{[e]_2} = \frac{TR}{2} \ln \frac{[H_2]_1}{[H_2]_2}, \quad (42)$$

adică exact formula clasică conform cu termodinamica.

Această formulă a fost verificată experimental de diverși cercetători și găsită exactă.

## CAPITOLUL X

PILA DE CONCENTRAȚIE CU IONUL  $H^+$  (IV)

94. Măsurarea pH-ului unui lichid constă în determinarea concentrației ionului de hidrogen  $H^+$ ,  $[H^+]$  în acel lichid.

În acest scop se folosește, „electrodul de hidrogen” mai sus descris, măsurîndu-se f.e.m. între doi asemenea electrozi, unul așezat în lichidul de măsurat și altul în lichidul etalon de pH cunoscut; ambele lichide fiind saturate de hidrogen la presiunea atmosferică.

Dar hidrogenul, prin disociația sa, introduce în ambele lichide ioni  $H^+$  și electroni  $\bar{e}$ , care modifică în mod inegal pH-ul celor două soluții, modificare neglijabilă în cazul lichidului etalon acid, dar sensibilă în cazul lichidelor bazice, mai ales cînd sînt concentrate.

95. Această chestiune, avînd o deosebită însemnătate teoretică și practică, va fi tratată teoretic și experimental într-o lucrare separată, experiențele fiind în curs de executare (iunie 1955).

## ENERGIA PILELOR I—IV

96. Toate pilele I—IV, ca orice pilă de concentrație, își împrumută, după cum se știe, toată energia lor din mediul ambiant.

La § 107, cu ocazia studiului pilei de concentrație cu oxigen (și în alte paragrafe), se arată mecanismul prin care pilele de concentrație își împrumută energia din mediul ambiant.

## PILELE VII, VIII, IX ȘI X

97. Forța electromotoare a acestor pile, lăsând la o parte f.e.m. la contactul dintre electroliți, este dată tot de relația

$$E = RT \ln \frac{[\bar{e}]_1}{[\bar{e}]_2},$$

în care  $[\bar{e}]_1$ ,  $[\bar{e}]_2$  sînt concentrațiile electronilor în electrolitul din jurul electrozilor.

Între corpusculii din electroliții pilelor  $\bar{e}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{--}$  etc.  $Na^+$ ,  $Cu^{++}$  etc. există ecuații de echilibru și de neutralitate — ca și în pilele I—IV — suficiente ca să determine teoretic, în fiecare caz, concentrația electronilor  $[\bar{e}]$  și deci f.e.m. a fiecărei pile. Este însă inutil a scrie aceste ecuații, care de altfel nu pot fi rezolvate algebric, deoarece nu se cunosc coeficienții de disociație ai diversilor anioni din soluție.

Așadar, f.e.m. a acestor pile nu poate fi prevăzută prin calcul. Invers însă, măsurind forța lor electromotoare, se poate determina raportul între concentrațiile electronilor din jurul electrozilor

$$\frac{[\bar{e}]_1}{[\bar{e}]_2}.$$

## CAPITOLUL XI

PILA DE CONCENTRAȚIE CU OXIGEN  
ȘI TERMODINAMICA (V)

98. Motivul pentru care am întreprins studiul amănunțit al pilei de concentrație cu oxigen, este bănuiala, ce s-a dovedit îndreptățită, că această pilă ar constitui — pe lângă pilele K — o altă contrațiecare a celui de-al II-lea principiu al termodinamicii principalei Carnot-Clausius.

99. Pila de concentrație cu oxigen (fig. 15) se compune din doi electrozi inatacabili, spre exemplu de platină platinată, așezați în două soluții de oxigen de concentrații diferite  $[O_2]_1$ ,  $[O_2]_2$ , adică sub presiuni diferite  $p_1$ ,  $p_2$ , compensate, cum se vede pe figură, printr-o diferență de înălțime. Soluțiile sînt cuprinse în două vase, 1, 2, legate printr-un capilar.

Formula clasică, f.e.m., ca a oricărei pile de concentrație, este

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2}, \quad (43)$$

constantă gazelor,  $R$ , referindu-se la echivalentul electrochimic,  $T$  fiind temperatura absolută obișnuită, astfel că  $RT = 0,025$ , iar  $n$  fiind valența moleculei, în cazul nostru,  $n = 4$ .

Concentrațiile  $[O_2]_1$ ,  $[O_2]_2$ , ale oxigenului în soluție fiind proporționale cu presiunile,

$$E = \frac{RT}{4} \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (44)$$



Formula (43) a fost stabilită de N e r n s t, prin teoria sa cinetică, bazată pe două ipoteze: ipoteza *presiunii de soluție a metalelor*, ipoteză extinsă și la gaze, și aceea a *electrodului gazos*.

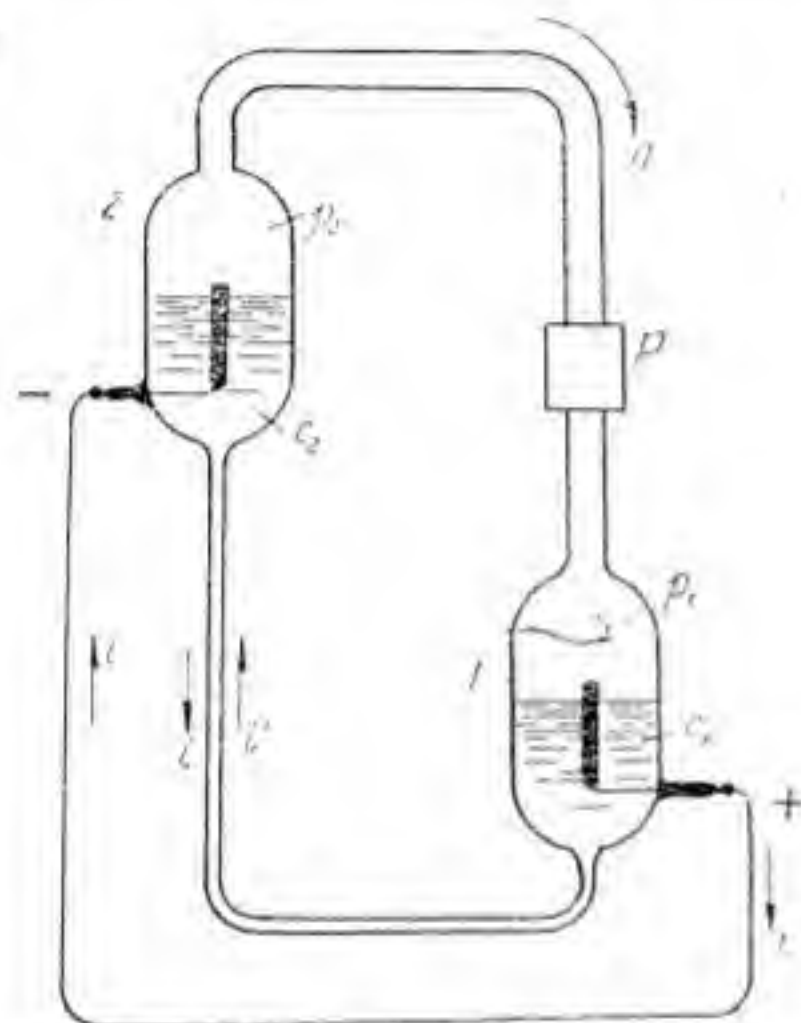


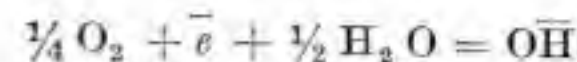
Fig. 15

Formula clasică a fost verificată în multe cazuri, între altele în cazul pilei de concentrație cu hidrogen, verificată și de noi, după cum se va vedea mai departe, în cazul pilei de concentrație cu iod.

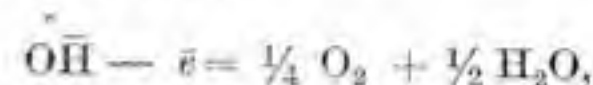
Teoria cinetică a lui Nernst ar putea fi totuși contestată ca fiind sprijinită pe ipoteze discutabile, dar formula (44) poate fi stabilită pe cale termodinamică.

**100.** Să considerăm, într-adevăr, pila din figura 15, s-o facem să debiteze la temperatură constantă, un coulomb cu un foarte mic curent  $i$ , pentru a evita polarizarea; în acest

timp un echivalent electrochimic de oxigen, de presiune  $p_1$ , dispare la electrodul pozitiv, prin ionizarea oxigenului de către electronii sosind la acest electrod



și un echivalent de oxigen apare sub presiunea  $p_2$ , la electrodul negativ, prin dezionizarea ionului  $\text{OH}^-$ , de către electronii care pornesc de la acest electrod



iar ionul  $\text{OH}^-$  trece prin capilar din vasul 1 în vasul 2, constituind curentul  $i$ .

În realitate curentul  $i$  este format, după cum se știe, din ioni  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  potrivit mobilităților lor, dar oricare ar fi proporțiile acestor ioni, același echivalent de hidrogen apare la anod și dispare la catod.

În același timp, pila noastră, ca orice pilă de concentrație, captează din mediul exterior energia  $E$  debitată de pilă și dată de formula (44).

Să readucem apoi sistemul la stare inițială, comprimând cu ajutorul pompei  $P$ , la temperatură constantă, echivalentul de oxigen de la  $p_1$  la  $p_2$ , cheltuind lucrul mecanic

$$\tilde{\epsilon} = \frac{RT}{4} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

în întregime transformat în căldură, cedată mediului exterior.

Potrivit principiului Carnot-Clausius, trebuie neapărat ca f.e.m.  $E$ , reprezentând și energia produsă de pilă, să fie egală cu  $\tilde{\epsilon}$

$$E = \tilde{\epsilon} = \frac{RT}{4} \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (45)$$

căci dacă  $E$  ar fi mai mare decât  $\tilde{\epsilon}$ , am putea obține pentru fiecare coulomb debitat de pilă, energia  $E - \tilde{\epsilon}$ , fără nici o modificare a sistemului, ci numai printr-un schimb de căldură cu mediul exterior, ceea ce ar fi contrar principiului Carnot-

*Clausius*; iar dacă  $E$  ar fi mai mic decât  $\frac{RT}{4}$  făcând operația inversă, am putea obține lucrul mecanic  $\frac{RT}{4} - E$ , în aceleași condiții.

Formula (44) se găsește astfel stabilită prin termodinamică.

Dar experiența dovedește că f.e.m. măsurată este de 6,3 ori mai mare ca f.e.m. teoretică dată de formula (45) stabilită prin termodinamică.

Așadar, adevărata expresie a f. e. m. a pilei de concentrație cu oxigen, găsite experimental, după cum se arată mai jos, este

$$E = 6,4 \frac{RT}{4} \ln \frac{p_1}{p_2},$$

## EXPERIENȚELE

**101.** Experiențele, relativ simple, pot fi ușor reproduse. Două eprubete (fig. 16), de 3 cm diametru și 15 cm lungime sînt legate la partea inferioară printr-un tub de cauciuc, care poate fi complet sugrumat cu ajutorul clemei  $K$ .

Eprubetele sînt pline, pînă la nivelul din figură, cu o soluție de acid sulfuric, 1—5%.

Electrozii sînt spirale din fir de platină platinată de 0,4 mm.

Eprubetele sînt astupate cu dopuri de cauciuc, prin care trec electrozii și cîte un tub de sticlă, precum și un mic canal  $a$ , care poate fi astupat. Prin tuburile de sticlă se trimite, într-una din eprubete, oxigen, în cealaltă, aer. Gazele barbotează în lichidul din cele două eprubete și ies prin canalele  $a$ . Se stabilește după cîtva timp, deasupra lichidelor, presiunea de o atmosferă, iar în lichide concentrațiile de oxigen și de aer corespunzătoare; dar de partea aerului concentrația de oxigen corespunde la numai 1/4,8 at, cît este proporția de oxigen în aerul atmosferic.

Avem deci o pilă de concentrație cu oxigen, în care la un electrod avem presiunea de o at. iar la celălalt presiunea de 1/4,8 at.

F.e.m. a pilei ar trebui deci să fie conform termodinamicii (formula (44))

$$E = \frac{0,025}{4} \ln 4,8 = 0,0098 \text{ V},$$

în realitate f.e.m. măsurată cu un potențiometrul, pentru soluții de acid sulfuric 1—5%, este

$$E_{\text{exp.}} = 0,062 \text{ V}$$

cu o eroare de cel mult  $\pm 0,0005 \text{ V}$ .

Măsurătorile sînt făcute după ce barbotajul gazelor a încetat, eprubeta de oxigen fiind complet închisă, și după ce f.e.m.,

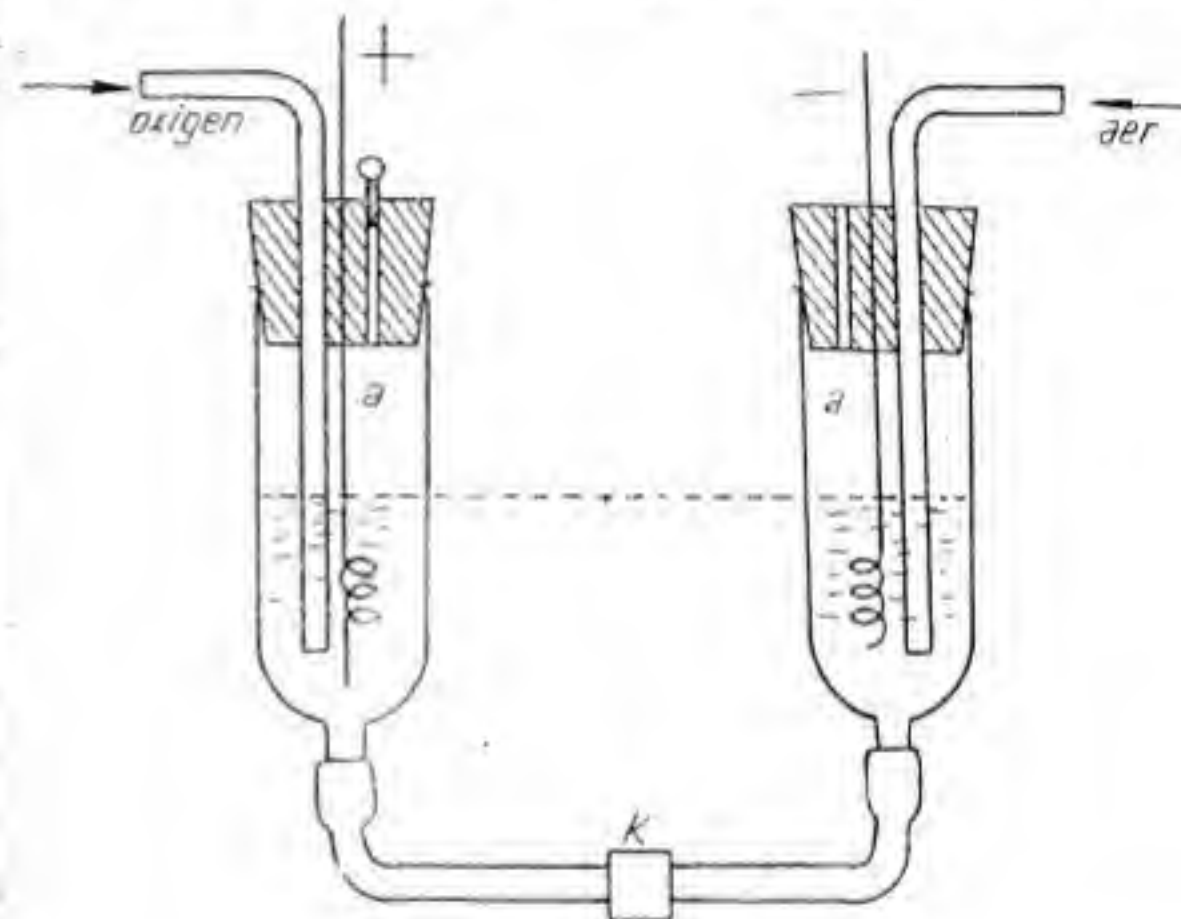


Fig. 16

care s-a urcat din ce în ce mai încet, ajunge la o valoare ce se menține constantă.

Raportul între f.e.m. măsurată și cea teoretică este deci

$$\frac{E_{\text{exp.}}}{E} = \frac{0,062}{0,0098} = 6,3,$$

iar formula experimentală este

$$E_{\text{exp.}} = 6,3 \frac{RT}{4} \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (46)$$



**102.** Nu există rezultate publicate care să verifice formula (44), găsim numai, în literatura respectivă, că G. T a m a n n și F. R u n g e au găsit că relația între f.e.m. a pilelor de concentrație cu oxigen și presiunea gazului nu corespunde teoriei\*).

În același tratat\*\*) găsim că „Dependența între f.e.m. și presiune este cu totul alta decât aceea cerută de teorie”.

Dar acești autori n-au tras din constatările lor concluzia ce se impunea. Prin teorie au înțeles formula lui Nernst, fără a observa că această formulă este o consecință necesară a termodinamicii.

Pentru justificarea acestei formule, la presiuni pînă la 40 at și pentru alte raporturi între presiunile de la cei doi electrozi, s-au făcut experiențe pe o cale indirectă, care au confirmat rezultatele aici consemnate (vezi cap. XII).

**103. Observații.** Platinarea electrozilor este făcută cu grije, pentru a obține electrozi identici. Înainte de a se așeza în aparat, ei sînt menținuți într-o soluție acidulată, o zi sau mai mult, în scurtcircuit. După așezarea lor în aparat — și înainte de introducerea gazelor — clema  $K$  fiind deschisă, se verifică dacă f.e.m. este nulă, în caz contrar se pun electrozii în scurtcircuit, pînă cînd f.e.m. devine nulă sau neglijabilă.

Clema  $K$  este de regulă închisă, ea se deschide (cît mai puțin) în timpul măsurării f.e.m.

Experiențele sînt repetate și durează cîteva zile, căci f.e.m. cere cîtva timp pentru a se stabili.

Se știe că platina platinată absoarbe oxigenul cu care se găsește în contact, chiar atunci cînd acesta se găsește în soluție, cum este cazul de față.

Dar acest fenomen nu schimbă întru nimic, nici valoarea f.e.m. calculată, nici aceea a f.e.m. măsurată, aceste f.e.m. fiind independente de natura celor doi electrozi, dacă aceștia sînt identici, fie că au absorbit sau nu gaze sau chiar alte molecule care s-ar găsi în electrolit, astfel cum se verifică în cazul pilei cu iod și mai ales în cazul pilei cu hidrogen, a cărei absorbție de către platina platinată este mai mare ca a oxigenului.

Chiar dacă acest fenomen ar avea vreo influență, în cazul oxigenului, aceasta ar fi cu totul neînsemnată și n-ar putea provoca o multiplicare cu 6,3 a f.e.m.

**104. Obiecție.** Se poate obiecta raționamentului făcut pentru găsirea formulei (45), că în timpul funcționării pilei (fig. 15), oxigenul trece prin difuziune de la concentrația mare la concentrația mică, prin capilarul care unește cele două părți ale pilei, și că la lucrul mecanic  $\mathfrak{E}$ , trebuie adăugat lucrul  $\tau$ , necesar pentru a reduce oxigenul difuzat de la concentrația  $[O_2]_2$  la  $[O_2]_1$ .

Se poate arăta ușor că lucrul mecanic  $\tau$  este neglijabil față de  $\mathfrak{E}$ .

Fie  $l$  lungimea și  $s$  secțiunea capilarului; curentul de difuziune este

$$i' = 4K \frac{[O_2]_1 - [O_2]_2}{l} s \frac{F}{N} \text{ echivalent electrochimic/secundă}$$

\*) Z. anorg. Ch., 1926, t. 156, p. 85.

\*\*) Idem, t. VIII, p. 591.

$K$  fiind coeficientul de difuziune al oxigenului în apă =  $1,87 \cdot 10^{-6}$  CGS;

$$\frac{F}{N} = \frac{96490}{6,06 \cdot 10^{23}} = 1,59 \cdot 10^{-19}.$$

Intensitatea curentului produs de pilă în scurtcircuit este

$$i = \frac{E_{\text{exp.}}}{\rho} \frac{s}{l}.$$

$\mathfrak{E}$  și  $\tau$  sînt proporționale cu  $i$  și  $i'$ , deci

$$\frac{\tau}{\mathfrak{E}} = \frac{i'}{i} = \frac{4K([O_2]_1 - [O_2]_2)}{E_{\text{exp.}}} \cdot \frac{F}{N} \rho = \frac{4K([O_2]_1 - [O_2]_2)}{6,3 RT \ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2}} 4 \rho \frac{F}{N}$$

raport independent de  $l$  și  $s$ .

$$\text{Dar } [O_2]_1 - [O_2]_2 = 9,4 (p_1 - p_2) 10^{17}; \quad \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2} = \frac{p_1}{p_2};$$

cu  $\rho = 2$ , obținem

$$\frac{\tau}{\mathfrak{E}} = 0,0014 \frac{p_1 - p_2}{\ln \frac{p_1}{p_2}}.$$

$$\text{Pentru } p_1 = 10; \quad p_2 = 0,1; \quad \frac{\tau}{\mathfrak{E}} = 0,003$$

$\tau$  este deci neglijabil față de  $\mathfrak{E}$ .

**105.** Pentru o mai mare rigoare a raționamentului făcut, pentru demonstrația formulei (45), putem presupune că pe măsură ce, prin trecerea curentului  $i$  și difuziunii  $i'$ , oxigenul care apare în vasul 2 sub presiunea  $p_2$  este trimis de pompă în vasul 1 sub presiunea  $p_1$ . În modul acesta, presiunile  $p_1$ ,  $p_2$ , ale oxigenului rămîn riguros constante.

## PILA DE CONCENTRAȚIE CU IOD. EXPERIENȚE

**106.** Pentru a vedea dacă nu există pile de concentrație cu alți corpi, care să nu verifice formula clasică, și în orice caz pentru a verifica această formulă, ne-am gândit la halogeni, din cauza avidității lor pentru electroni, asemănătoare cu a oxigenului, și dintre halogeni am ales iodul (deși nu era cel mai indicat), pentru că realizarea pilei cu iod este foarte comodă.

Ne-am servit de același aparat ca pentru oxigen (electrozi de platină platinată) simplificat prin suprimarea tuburilor de sticlă și a canalelor  $a$ .

Trebuiau realizate concentrații de iod cât mai diferite, dar cât mai mici, pe de o parte pentru că formula este cu atât mai exactă cu cât soluțiile sînt mai diluate, iar pe de altă parte pentru că iodul concentrat poate ataca platina.

O soluție de 150 cm<sup>3</sup> apă, conținând 5 g de iodură de potasiu — necesară pentru dizolvarea iodului — a fost împărțită în două părți, una de 70 și una de 80 cm<sup>3</sup>; în aceasta din urmă s-a dizolvat circa 0,2 g iod, iar exact 5 cm din această soluție au fost adăugați celeilalte părți de 70 cm<sup>3</sup>. În modul acesta una din soluții, de 75 cm<sup>3</sup>, conține 1/80 g iod, iar cealaltă tot de 75 cm<sup>3</sup> conține 15/80 g iod.

Raportul concentrațiilor este deci — cu mare aproximație — căci este independent de precizia cu care s-a cîntărit iodul — de 15.

Teoretic, f.e.m. a pilei formată cu cele două soluții este deci de

$$E = \frac{0,025}{2} \ln 15 = 0,0338 \text{ V},$$

iar f.e.m. măsurată, cu aceleași precauții ca pentru oxigen, la 19—20°C, a fost aproape aceeași, 0,0338 V.

Așadar, pila de concentrație cu iod — spre deosebire de pila cu oxigen — confirmă formula clasică stabilită de Nernst, și confirmă și raționamentul de mai sus, pentru stabilirea formulei pe cale termodinamică.

### MECANISMUL CAPTĂRII ENERGIEI DIN MEDIUL EXTERIOR. AFINITATEA ELECTRONILOR PENTRU OXIGEN

107. Revenind la pila cu oxigen, putem urmări mai de aproape cauza contradicției constatată între termodinamică și experiență, reducînd-o la noțiunea cunoscută de afinitate. În același timp vom putea înțelege mecanismul prin care pila în chestiune — ca orișice pilă de concentrație — captează întreaga sa energie din mediul exterior. Pentru aceasta vom aplica teoria noastră electronică.

Potrivit acestei teorii, diferența de potențial sau f.e.m. între un electrod de platină și o soluție de oxigen este

$$a = -\tau + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]} \quad (47)$$

$[\bar{e}]_m$  fiind concentrația electronilor în metal, iar  $[\bar{e}]$  concentrația electronilor în electrolit;

vom avea deci la electrozii din vasele 1 și 2 (fig. 15)

$$a_1 = -\tau + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_1}; \quad a_2 = -\tau + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_2}$$

f.e.m. a pilei va fi

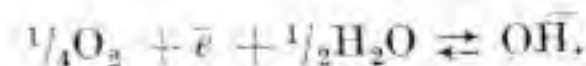
$$E = a_1 - a_2 = RT \ln \frac{[\bar{e}]_2}{[\bar{e}]_1}.$$

108. Expresiile  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $E$  ne permit să înțelegem prin ce mecanism, pila de concentrație își captează energia din mediul exterior.

Într-adevăr,  $RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_1}$  reprezintă căldura absorbită din exterior, la electrodul din 1, prin destinderea reversibilă a electronilor, la temperatură constantă, de la concentrația  $[\bar{e}]_m$  în metal, la concentrația  $[\bar{e}]_1$  în electrolit la electrodul din 1;  $RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_2}$  reprezintă căldura cedată mediului exterior, prin comprimarea electronilor de la  $[\bar{e}]_2$  la  $[\bar{e}]_m$ , iar  $E$  reprezintă căldura absorbită de pilă, ca și cum electronii s-ar destinde direct de la  $[\bar{e}]_2$  la  $[\bar{e}]_1$ .

Să exprimăm acum concentrațiile electronilor din electrolit în funcție de concentrațiile de oxigen.

În soluțiile conținând oxigen, există între electroni și moleculele de oxigen, echilibrul



Aplicînd acestui echilibru legea maselor, care este o consecință necesară a principului al II-lea al termodinamicii, obținem

$$[\text{O}_2]^{1/4} \cdot [\bar{e}] = K' [\text{OH}^-],$$



de unde

$$[\bar{e}] = K' \frac{[\bar{\text{OH}}]}{[\text{O}_2]^{1/4}}, \quad (48)$$

dat fiind vorba de aceeași concentrație a acidului, concentrația ionului  $\text{OH}^-$  este o constantă deci,  $[\bar{e}] = \frac{K''}{[\text{O}_2]^{1/4}}$  și având în vedere că concentrația electronilor  $[\bar{e}]_m$  în metal este o constantă, formula (47) devine

$$a = K + \frac{RT}{4} \ln [\text{O}_2] \quad (49)$$

**109.** Această expresie reprezintă și *afinitatea* electronilor pentru oxigenul de concentrație  $[\text{O}_2]$  dizolvat în apă.

În pila cu oxigen, vom avea la cei doi electrozi,

$$a_1 = K + \frac{RT}{4} \ln [\text{O}_2]_1; \quad a_2 = K + \frac{RT}{4} \ln [\text{O}_2]_2$$

iar f.e.m. a pilei este

$$E = a_1 - a_2 = \frac{RT}{4} \ln \frac{[\text{O}_2]_1}{[\text{O}_2]_2} = \frac{RT}{4} \ln \frac{p_1}{p_2}^*).$$

Regăsim deci și pe această cale, cum era de așteptat de vreme ce am aplicat principiul al II-lea, formula clasică teoretică (44).

Dar f.e.m. experimentală fiind de 6,3 ori mai mare

$$E_{\text{exp.}} = 6,3 \frac{RT}{4} \ln \frac{p_1}{p_2} = 6,3 \frac{TR}{4} \ln \frac{[\text{O}_2]_1}{[\text{O}_2]_2}$$

formula (49), rezultat al aplicării principiului Carnot-Clausius, trebuie deci înlocuită cu

$$a_{\text{exp.}} = K + 6,3 \frac{RT}{4} \ln [\text{O}_2].$$

\*) Se știe că oxigenul este absorbit și adsorbit de platină, dar concentrațiile la suprafața electrozilor sînt proporționale cu  $[\text{O}_2]_1$ ,  $[\text{O}_2]_2$  și raportul lor rămîne

$$\frac{[\text{O}_2]_1}{[\text{O}_2]_2}.$$

Formula (48) reprezentînd legea maselor trebuie și ea înlocuită cu

$$[\bar{e}] = K' \frac{[\bar{\text{OH}}]}{[\text{O}_2]^{6,3/4}}$$

**110.** Așadar, coeficientul experimental al variației afinității electronului pentru oxigen este de 6,3 ori mai mare ca acela prevăzut de legea maselor, deci de principiul al II-lea al termodinamicii.

Și sub această formă se poate arăta contrazicerea observată între termodinamică și experiență.

## CONCLUZII

**111.** Formula clasică a f.e.m. a pilelor de concentrație

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_1}{C_2},$$

consecință necesară a termodinamicii, este verificată de toate pilele de concentrație care au fost experimentate, în particular de pilele de concentrație cu hidrogen și cu iod, în totul asemănătoare cu pila de concentrație cu oxigen (aceiași electrozi de platină platinată).

Numai pila de concentrație cu oxigen nu verifică formula clasică, f.e.m. măsurată fiind de 6,3 ori mai mare ca aceea dată de această formulă.

Dar atunci cînd o consecință necesară a celui de-al II-lea principiu al termodinamicii este contrazisă de o experiență, aceasta înseamnă că această experiență contrazice principiul în chestiune.

## CAPITOLUL XII

## PILA GROVE CU OXIGEN ȘI HIDROGEN VI

112. Pila Grove este reprezentată schematic prin figura 17. Un tub în formă de U conține o soluție de acid sulfuric formind electrolitul. Electrozii sînt de platină. Deasupra electro-

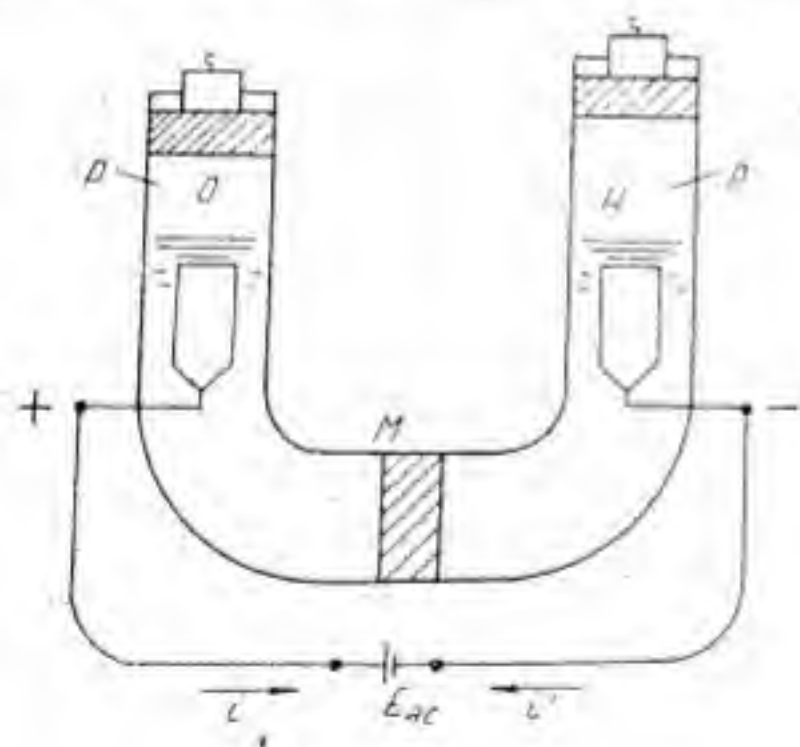


Fig. 17

litului într-o parte se găsește gazul oxigen, iar în cealaltă, gazul hidrogen, sub aceeași presiune  $P$ , menținută constantă cu ajutorul a două pistoane care suportă, fiecare, aceeași greutate. O membrană  $M$ , împiedică trecerea gazelor dintr-o parte în alta.

## STABILIREA PRIN TERMODINAMICĂ A FORȚEI ELECTROMOTOARE

113. Se poate găsi, prin termodinamică (ceea ce credem că nu s-a făcut pînă acum), variația f.e.m.  $E$ , cu presiunea  $P$  a gazelor și cu temperatura, în modul următor:

Să considerăm sistemul (fig. 18) format din două pile Grove, una la presiunea  $P$ , cealaltă la presiunea  $P_1$ , de f.e.m.  $E$  și  $E_1$  cu  $P > P_1$ ,  $E > E_1$ . Cele două pile sînt așezate în opoziție sistemul fiind completat cu un dinam de f.e.m.  $e = E - E_1$ , astfel ca sistemul să fie în echilibru.

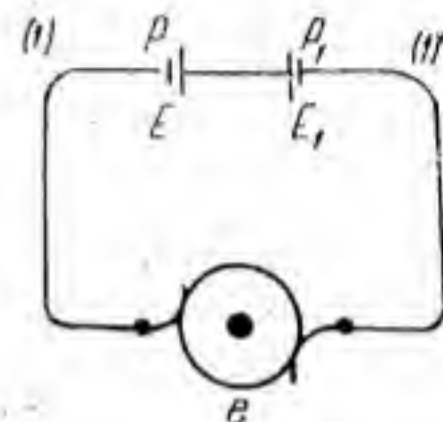


Fig. 18

Să lăsăm să treacă prin sistem un coulomb, cu un foarte mic curent, micșorînd infinit puțin f.e.m. a dinamului și captînd prin acest dinam lucrul mecanic  $E - E_1$ , prin pila (I) funcționînd ca generator și pila (I') ca receptor (voltmetru); în același timp un echivalent electrochimic de hidrogen și altul de oxigen, dispar din pila (I) sub presiunea  $P$  și apar în pila (I') sub presiunea  $P_1$ ; un echivalent de apă apare în pila (I) și dispare din pila (I').

În același timp un schimb de căldură se poate produce între sistem și mediul ambiant, la temperatura constantă.

După această operație să readucem sistemul la starea inițială, făcînd să treacă echivalenții de gaz din pila (I') în pila (I), comprimîndu-i la temperatură constantă, de la  $P_1$  la  $P$  și cheltuinîd lucrul mecanic

$$\tilde{\epsilon} = \int_{P_1}^P P dv_H + \int_{P_1}^P P dv_O$$

$v_H$ ,  $v_O$  fiind volumele ocupate de echivalenții de hidrogen și oxigen la presiunea  $P$ . În același timp o cantitate de căldură este cedată mediului ambiant.

Se poate demonstra că  $E - E_1 = \tilde{\epsilon}$

Într-adevăr să presupunem că  $E - E_1 > \tilde{\epsilon}$ ; ar rezulta că fără altă schimbare a sistemului, decît un schimb de căldură



cu mediul ambiant de temperatură constantă, s-ar putea obține lucrul mecanic  $E - E_1 = \mathfrak{G}$ , ori de câte ori dorim, ceea ce ar fi contrar principiului al II-lea.

Să presupunem, din contră, că  $E - E_1 < \mathfrak{G}$ ; să facem să treacă atunci, un coulomb în sens contrar celui precedent, mărinđ infinit puțin f.e.m.  $e$  a dinamului și producind prin acest dinam energia  $E - E_1$ ; gazele sub presiunea  $P_1$  dispar din (1)' și apar sub presiunea  $P$  în (1); să readucem apoi sistemul la starea inițială, făcind să treacă gazele de la  $P$  la  $P_1$ , obținind lucrul mecanic  $\mathfrak{G}$ . Ar rezulta că se poate obține lucrul mecanic  $\mathfrak{G} - (E - E_1)$ , ca mai sus, contrar principiului al II-lea.

Trebuie deci neapărat ca

$$E - E_1 = \mathfrak{G}$$

În presupunerea că gazele urmează legea Boyle-Mariotte, avem atunci

$$v_H = \frac{RT}{2P}; \quad v_O = \frac{RT}{4P}.$$

Lucrul mecanic de compresie a gazelor este

$$E - E_1 = \mathfrak{G} = \frac{RT}{2} \int_{P_1}^P \frac{dp}{p} + \frac{RT}{4} \int_{P_1}^P \frac{dp}{p}$$

$$E - E_1 = \mathfrak{G} = \frac{RT}{2} \ln \frac{P}{P_1} + \frac{RT}{4} \ln \frac{P}{P_1} = \frac{3RT}{4} \ln \frac{P}{P_1}.$$

Din această formulă rezultă ușor

$$E = a + \frac{3RT}{4} \ln P, \quad (50)$$

$a$  fiind o constantă care se determină experimental.

Coeficientul termodinamic de variație a f.e.m. în raport cu  $\ln P$  este deci

$$\alpha = \frac{dE}{d \ln P} = \frac{3RT}{4}. \quad (50')$$

Acestea sînt relațiile (50), (50') care, conform termodinamicii, există între f.e.m. a pilei Grove și presiunea gazelor.

114. Formula clasică obținută prin folosirea electrodului gazos

$$E = RT \ln K [H_2]^{\frac{1}{2}} [O_2]^{\frac{1}{4}}$$

conduce exact la aceeași formulă (50), căci  $[H_2]$  și  $[O_2]$  sînt proporționali cu  $P$ .

#### PRESIUNI NEVEROSIMILE

115. Experiența arată că *aproximativ*, pentru  $P = 1$  at,  $E = 1$  V. Formula (50) dă atunci  $a = 1$ , deci

$$E = 1 + \frac{3RT}{4} \ln P,$$

de unde

$$\log P = 0,434 \frac{4}{3 \cdot 0,025} (E - 1) = 23,1 (E - 1).$$

Potrivit acestei formule, obținem pentru diferitele valori ale f.e.m.  $E$ , următoarele valori ale presiunii  $P$ :

$$\begin{array}{cccccccc} E = & 1 & 1,1 & 1,2 & 1,3 & 1,5 & 2,0 & 2,3 & 2,6 & \text{V} \\ P = & 1 & 10^{2,3} & 10^{4,5} & 10^{6,9} & 10^{11,5} & 10^{23} & 10^{30} & 10^{37} & \text{at.} \end{array}$$

Presiunile osmotice ale gazelor ar fi potrivit solubilității lor

$$P_{\text{osm}}^H = 0,02 P; \quad P_{\text{osm}}^O = 0,037 P.$$

Aceste rezultate, obținute în baza principiului al II-lea al termodinamicii, sînt cu totul *neverosimile*. Ar urma ca într-un voltmetru, pentru producerea hidrogenului prin electroliză, unde tensiunea la borne întrece 2 V, presiunea osmotică a hidrogenului să fie de  $2 \cdot 10^{20}$  at, iar la bornele unui acumulator în timpul încărcării, cînd tensiunea atinge 2,6 V, presiunea osmotică a hidrogenului să atingă  $2 \cdot 10^{35}$  at.

Aceste rezultate nu pot fi imputate faptului că s-a admis pentru gaze legea Boyle-Mariotte, căci dacă s-ar fi admis legea Van der Waals sau similare, rezultatele ar fi fost și mai puțin verosimile.

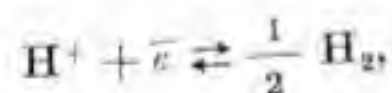
Aceste rezultate teoretice m-au făcut să bănuiesc o abatere de la principiul al II-lea al termodinamicii, și să întreprind cercetări mai întâi cu pila Grove sub presiune, care au confirmat bănuiala, apoi cercetări teoretice și experimentale cu pila de concentrație cu oxigen, expuse la § 98 și cele următoare; aceste din urmă cercetări au condus și la cauza căreia se datorese abaterile constatate experimental, atât la pila de concentrație cu oxigen cât și la pila Grove.

### APLICAREA TEORIEI ELECTRONICE PENTRU AFLAREA F.E.M. A PILEI GROVE

116. Potrivit teoriei noastre (electronice), f.e.m. a pilei Grove ca a oricărei pile cu electrozi inatacabili, este

$$E = RT \ln \frac{[\bar{e}]_H}{[\bar{e}]_O},$$

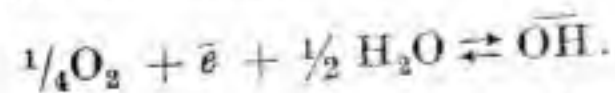
$[\bar{e}]_H$ ,  $[\bar{e}]_O$  fiind concentrațiile electronilor la anod și la catod. Să exprimăm aceste concentrații în funcție de concentrațiile osmotice  $[H_2]$ ,  $[O_2]$ , ale gazelor la electrozi. La anod există echilibrul



de unde prin aplicarea legii maselor

$$[\bar{e}]_H = K_H \frac{[H_2]^{\frac{1}{2}}}{[H^+]_H}.$$

La catod există echilibrul



117. Dacă aplicăm și acestui echilibru legea maselor, adică dacă presupunem că principiul al II-lea este aplicabil, obținem

$$[\bar{e}]_O = K_O \frac{[\bar{OH}]_O}{[O_2]^{\frac{1}{4}}}, \quad (51)$$

iar pentru f.e.m.  $E$ ,

$$E = RT \ln \frac{K_H}{K_O} \frac{[H_2]^{\frac{1}{2}} [O_2]^{\frac{1}{4}}}{[H^+]_H [\bar{OH}]_O},$$

$[H^+]_H$ ,  $[\bar{OH}]_O$  fiind constant, iar  $[H_2]$ ,  $[O_2]$  proporționali cu  $P$ ,

$$E = a + \frac{3RT}{4} \ln P, \quad (52)$$

adică formula obținută prin termodinamică, cum era natural din momentul ce am aplicat legea maselor, consecință necesară a principiului Carnot-Clausius.

118. Am văzut însă (§ 109) că experiența arată că formula (51) trebuie înlocuită cu

$$[\bar{e}]_O = K_O \frac{[\bar{OH}]_O}{[O_2]^{\frac{6,3}{4}}}; \quad (53)$$

cu această formulă f.e.m. a pilei devine,

$$E' = RT \ln \frac{K_H}{K_O} \frac{[H_2]^{\frac{1}{2}} [O_2]^{\frac{6,3}{4}}}{[H^+]_H [\bar{OH}]_O},$$

adică,

$$E' = a + \frac{8,3RT}{4} \ln P. \quad (54)$$

119. Așadar și în teoria clasică, și în prezenta teorie sprijinită pe rezultatele experimentale, obținute cu pile de concentrație cu oxigen, variația f.e.m. cu  $\ln P$ , este liniară; dar în teoria clasică coeficientul variației este

$$\frac{dE}{d \ln P} = \alpha = \frac{3RT}{4} = 0,0187,$$

iar în prezenta teorie este

$$\frac{dE'}{d \ln P} = \alpha' = \frac{8,3RT}{4} = 0,0519$$

deci

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{8,3}{3} = 2,77.$$



## VII. VERIFICAREA EXPERIMENTALĂ A VARIĂȚIEI F.E.M. A PILEI GROVE CU PRESIUNEA

120. Coeficientul  $\alpha' = \frac{8,3}{4} RT = 0,0519$ , din formula (54)

a fost obținut pe baza experiențelor cu pila de concentrație cu oxigen, având la electrozi presiunile de 1 at și 1/4,8 at. Era deci necesară o verificare directă a coeficientului  $\alpha'$  pentru o scară cât mai întinsă de presiuni, la temperatura obișnuită (circa 18°C).

Vom folosi în principal, experiențele făcute și publicate succint în 1949 \*).

*Aparatul folosit* \*\*). În aceste experiențe este folosit aparatul reprezentat în figura 19. Este un aparat complet închis, servind succesiv drept voltmetru pentru producerea directă a gazelor sub presiune și în urmă ca pilă cu gaze.

Era necesar ca gazele să fie produse și menținute cât mai pure, căci o slabă proporție de oxigen în hidrogen și reciproc, reduce simțitor f.e.m. a pilei.

Aparatul este format din două brațe inegale din tuburi de sticlă de 2,09 mm diametrul interior ( $s = 3,44 \text{ mm}^2$ , calibrat cu mercur) și 7 mm diametrul exterior, reunite prin capilare de 0,15 mm diametru și 300 mm lungime, destinate să împiedice trecerea gazelor dintr-un braț în altul prin difuziune.

Electrozii A sînt fire de platină lucie de 0,4 mm ( $\sigma = 0,13 \text{ mm}^2$ ) și servesc la producerea gazelor prin electroliză, aparatul funcționînd ca voltmetru; electrozii B, din fire de platină platinată, sînt polii pilei și servesc la măsurarea f.e.m., electrozii A neputînd servi în acest scop, fiind polarizați prin electroliză.

*Umplerea aparatului cu electrolit.* Aparatul este golit de aer; electrolitul — soluție de acid sulfuric 5% în volume — este de asemenea golit de aer prin fierbere în vid; apoi aparatul fiind răsturnat, electrolitul este introdus prin tubul C, care apoi este închis la lampă în a, pompa de vid mergînd.

\* ) C.R., Acad. Sci. Paris, 1949, t. 228, p. 231.

\*\* ) Aparatul n-a fost bine dimensionat; conținea prea mult electrolit, ceea ce întîrzie stabilirea echilibrului între gaze și electrolit; totuși rezultatele obținute au fost foarte bune.

*Producerea gazelor sub presiune.* Electrozii A sînt legați la bornele unui redresor a cărui tensiune poate fi variată pînă la 300 V. Curentul de încărcare este în general același, circa 3 mA.

Volumul liber deasupra electrolitului este

$$(s - \sigma)(48 + 98) = \\ = 3,31 \times 146 = 484 \text{ mm}^3.$$

La acest volum trebuie adăugat echivalentul volumului reprezentînd gazele dizolvate,

$$3,31 (0,02 \times 145 \times \\ \times 0,037 \times 130) = 26 \text{ mm}^3 \\ (0,02; 0,037 \text{ fiind solubilitățile în apă ale hidro-} \\ \text{genului și oxigenului), în} \\ \text{total } 510 \text{ mm}^3.$$

Volumul gazelor produse de un miliamper-oră la 18°C și la o atmosferă este de 667,5 mm<sup>3</sup>. Rezultă că presiunea produsă în aparat de  $n$  miliamperi-oră este

$$P = \frac{667,5}{510} n = 1,308 n \text{ at.} \quad (55)$$

*Măsurarea forței electromotoare  $E'_{\text{exp}}$ .* După trecerea cantității de electricitate necesară obținerii presiunii dorite, cînd electroliza este întreruptă, echilibrul se stabilește încet între electrolit și gazele produse; f.e.m. crește progresiv și măsurarea finală este făcută după

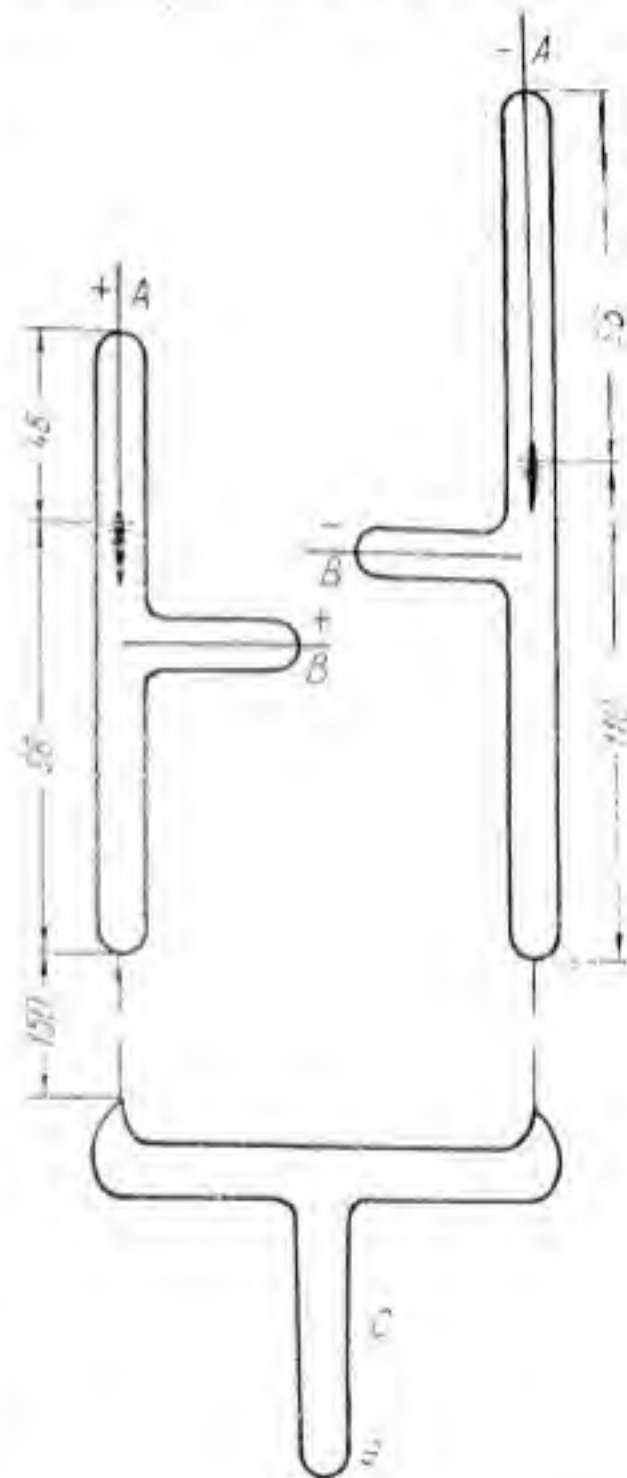


Fig. 19

circa 10 zile, cînd f.e.m. se stabilește la o valoare constantă timp de cîteva zile.

Măsurătorile sînt făcute cu un potențiometrul cu o precizie de  $\pm 0,5$  mV.

Calculul f.e.m. teoretice  $E$ . Din formula (52) deducem pentru f.e.m.  $E_0$ . Corespunzînd la presiunea  $P_0$

$$E_0 = a + \frac{3RT}{4} \ln P_0 = a + 0,0187 \ln P_0$$

și scăzînd această relație din (52), obținem

$$E = E_0 + 0,0187 (\ln P - \ln P_0). \quad (56)$$

## REZULTATELE OBTINUTE

121. În tabloul nr. 2 se găsesc:

în coloana 1 . . miliamperi-ore care au străbătut aparatul,  
 " " 2 . . presiunile  $P$  calculate cu formula (55)  
 " " 3 . .  $\ln P$ ,  
 " " 4 . . f.e.m. măsurată,  $E'_{exp}$   
 " " 5 . . f.e.m. teoretică calculată cu formula (56)  
 " " unde  $P_0 = 1,31$ ,  $E_0 = 1,059$ .

Tabloul nr. 2

$n$ mAh	$P$ at	$\ln P$	$E'_{exp}$ V	$E$ V
1,0	1,31	0,269	1,059	1,059
4,9	6,45	1,863	1,141	1,089
11,3	14,70	2,684	1,182	1,104
20,0	26,20	3,261	1,209	1,115
30,0	39,20	3,664	1,230	1,122
38,0	49,70	3,961	1,242	1,127

Figura 20 reprezintă grafic tabloul nr. 2.

122. Din tabloul nr. 2 și din figura 20, rezultă că valorile experimentale  $E'_{exp}$ , sînt liniare în raport cu  $\ln P$ , astfel după cum prevede teoria noastră, și pot fi reprezentate prin relația

$$E'_{exp} = 1,059 + \alpha'_{exp} \ln P, \quad (57)$$

coeficientul experimental fiind

$$\alpha'_{exp} = \frac{\Delta E'_{exp}}{\Delta \ln P} = \frac{E'_{exp.} - E'_{exp.}}{\ln P_2 - \ln P_1} = \frac{1,242 - 1,059}{3,961 - 0,269} = 0,05$$

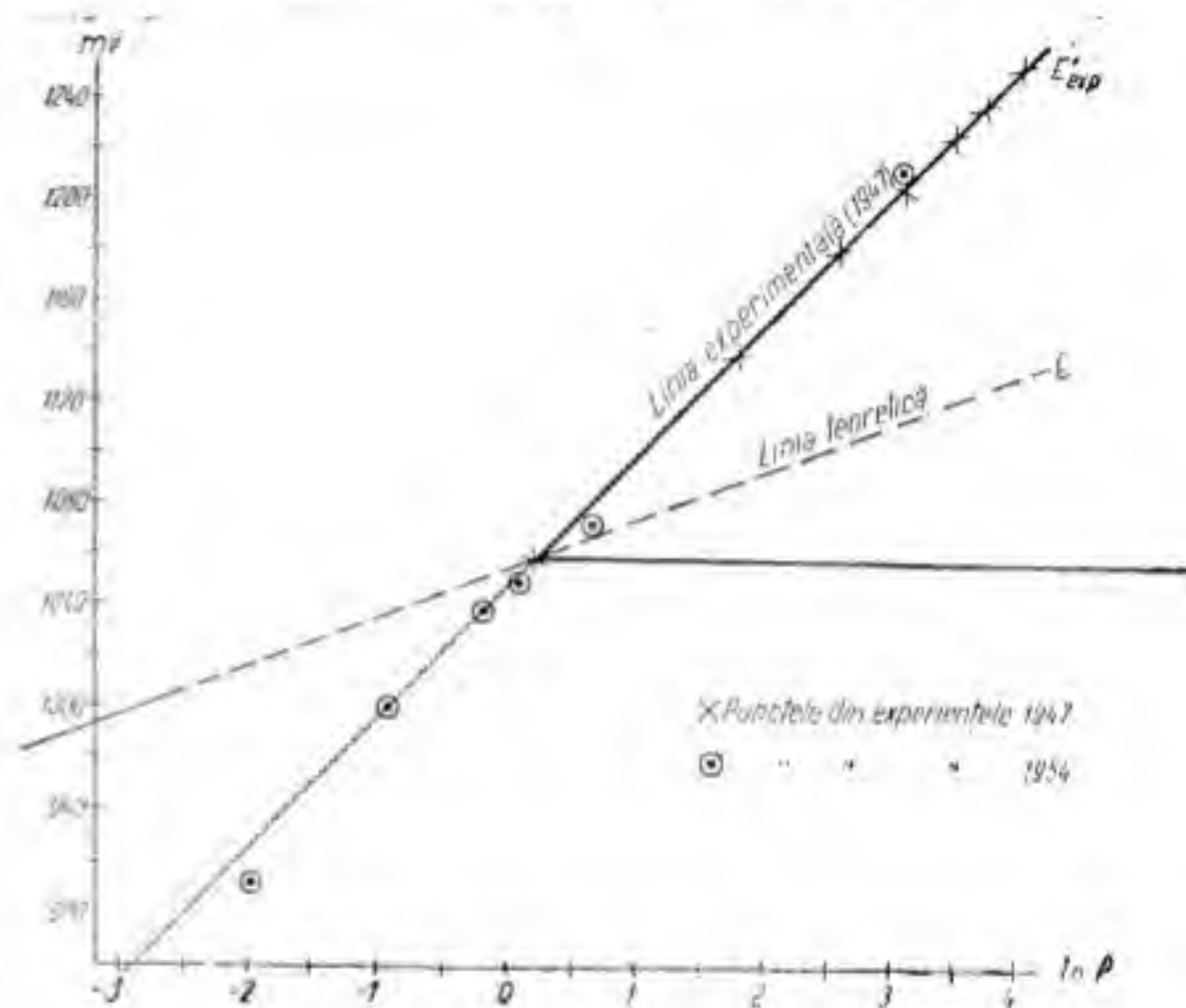


Fig. 20

în acord destul de bun cu  $\alpha' = 0,0519$ , prevăzut pe baza unicei experiențe făcută cu pila de concentrație cu oxigen.

Pentru raportul  $\frac{\alpha'_{exp}}{\alpha}$  avem

$$\frac{\alpha'_{exp}}{\alpha} = \frac{0,05}{0,0187} = 2,7 \text{ în loc de } 2,77 \text{ (§ 119)}$$

de unde

$$\alpha'_{exp} = 2,7 \alpha = 2,7 \frac{3RT}{4} = 0,05.$$



## PRESIUNI ACCEPTABILE

123. Din relația (57) scoatem

$$\ln P = \frac{E'_{\text{exp.}} - 1,059}{\alpha'_{\text{exp.}}} = \frac{E'_{\text{exp.}} - 1,059}{0,05} \approx 20 (E'_{\text{exp.}} - 1,06).$$

Cu această formulă se obține — față de rezultatele obținute cu formula clasică (§ 115) — pentru presiunile gazelor corespunzând la f.e.m. mai mari de 1,24 V, următoarele rezultate

$E'_{\text{exp.}}$	1,26	1,36	1,46	1,56	2,06	2,56	V
$\ln P$	4	6	8	12	24	30	
$P$	55	400	2950	$10^5$	$10^{10}$	$10^{13}$	at

Aceste rezultate sînt acceptabile pentru presiuni relativ mici; pentru presiuni mari, desigur că coeficientul  $\alpha'_{\text{exp.}}$  crește peste valoarea 0,05 din formula (57).

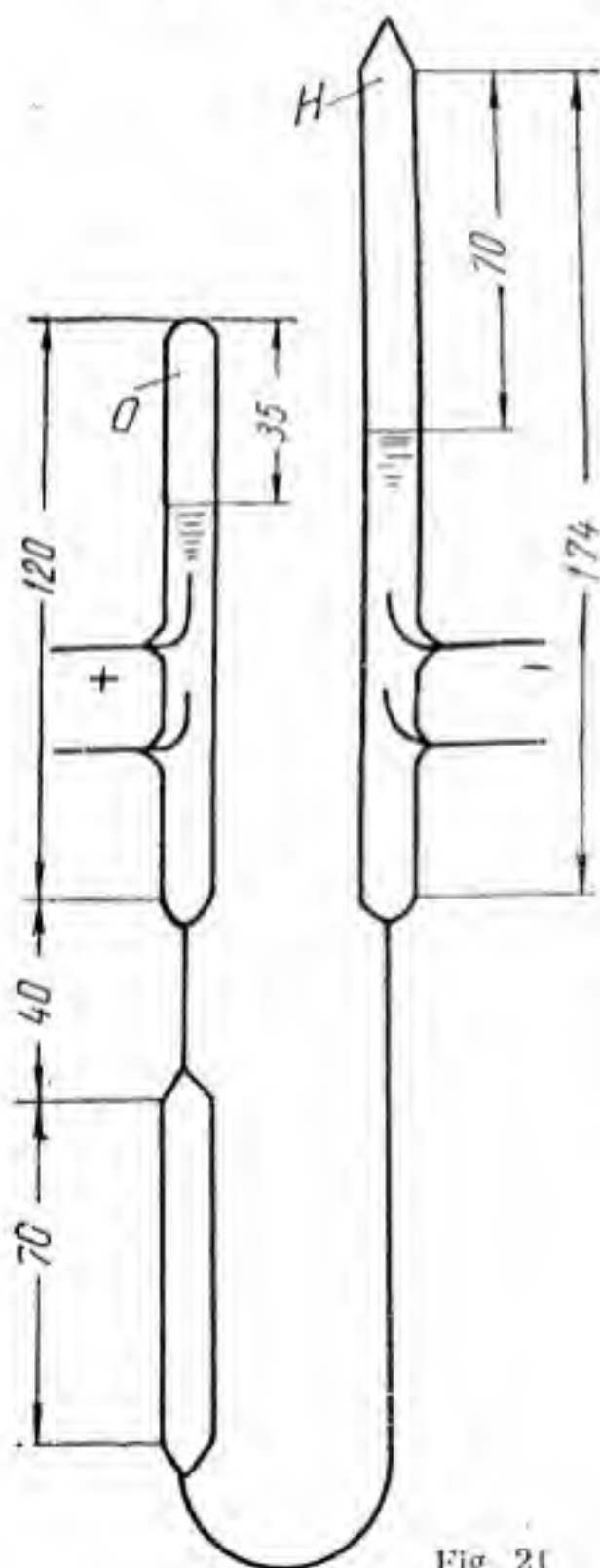
## CERCETĂRI CU ALTE APARATE

124. Înainte de experiențele din 1947, mai sus descrise, s-au făcut experiențe cu aparate asemănătoare, obținindu-se re-

Tabloul nr. 3

$P$ at	$\ln P$	$E_{\text{exp.}}$ V
0,14	-1,97	0,93
0,42	-0,90	1,00
0,84	-0,17	1,04
1,12	+0,11	1,05
1,96	+0,67	1,07
25,09	+3,22	1,21

Fig. 21



zultate concordante. După această dată, avînd în vedere importanța chestiunii și în dorința de a obține rezultate mai precise și pe o scară mai întinsă a presiunilor, s-au făcut alte experiențe cu rezultate concordante, dar nu mai precise ca în 1947.

Ultimile cercetări sînt din 1954, cu aparatul din figura 21. De data aceasta s-a experimentat și cu presiuni mici, de ordinul presiunilor folosite în pila de concentrație cu oxigen (cap. XI); în schimb după presiunea de 25 at, aparatul s-a defectat. Rezultatele sînt trecute în tabloul nr. 3, și reprezentate prin puncte pe aceeași figură (fig. 20).

## DETERMINAREA F.E.M. A PILEI DE CONCENTRAȚIE CU OXIGEN PENTRU PRESIUNI MARI

125. Am dedus f.e.m. a pilei Grove, din f.e.m. a pilei de concentrație cu oxigen pentru presiunile la electrozi de 1 at și 1/4,8 at. Este posibil ca, reciproc, din rezultatele experimentale obținute cu pile Grove, să se deducă f.e.m. experimentală a pilei de concentrație cu oxigen pentru presiunile ridicate folosite în pila Grove.

Într-adevăr, f.e.m.  $E'_{\text{exp.}}$  a pilei Grove, este diferența între potențialul  $V_O$  al electrodului — oxigen și potențialul  $V_H$  al electrodului — hidrogen:

$$E'_{\text{exp.}} = V_O - V_H.$$

Diferența între două f.e.m. măsurate  $E'_{\text{exp.1}}$ ,  $E'_{\text{exp.2}}$ , corespunzătoare la presiunile  $P_1$  și  $P_2$  este

$$E'_{\text{exp.1}} - E'_{\text{exp.2}} = V_{O1} - V_{H1} - (V_{O2} - V_{H2}) = V_{O1} - V_{O2} - (V_{H1} - V_{H2});$$

dar,  $E_{O_2} = V_{O1} - V_{O2}$  este f.e.m. a unei pile de concentrație cu oxigen, acest gaz găsindu-se la presiunea  $P_1$  la un electrod și la presiunea  $P_2$  la celălalt electrod; iar  $E_H = V_{H1} - V_{H2}$  este f.e.m. a unei pile de concentrație cu hidrogen.

Potrivit teoriei clasice, în acord cu termodinamica,

$$E_H = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Această formulă a fost verificată experimental, cu o precizie de 1%, pentru presiuni pînă la 200 at \*).

$$\text{Așadar } E'_{\text{exp.1}} - E'_{\text{exp.2}} = E_{\text{Ox}} + \frac{RT}{2} \ln \frac{P_1}{P_2},$$

dar potrivit formulei (57):

$$E'_{\text{exp.1}} - E'_{\text{exp.2}} = \alpha'_{\text{exp}} \ln \frac{P_1}{P_2} = 2,7 \frac{3RT}{4} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

deci

$$E_{\text{Ox}} = \left( 2,7 \frac{3RT}{4} - \frac{RT}{2} \right) \ln \frac{P_1}{P_2},$$

sau

$$E_{\text{Ox}} = 6,1 \frac{RT}{4} \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (58)$$

formulă care dă valoarea experimentală a f.e.m. a pilei de concentrație cu oxigen, pînă la presiuni de 50 at și pentru oricare valori ale raportului  $\frac{P_1}{P_2}$ .

Se generalizează astfel la presiuni mari, formula (46), § 101, stabilită pentru presiunile de  $P_1 = 1$  at și  $P_2 = 1/4,8$  at. Diferența între factorul 6,3 din formula (46) și factorul 6,1 din formula (58), nu poate fi datorită decît erorilor experimentale care au condus la formula (46).

## REZUMAT ȘI CONCLUZII

126. Rezumînd cele cuprinse în § 98—125:

a) Se stabilește experimental că f.e.m. a pilei de concentrație cu oxigen este de 6,3 ori mai mare ca f.e.m. prevăzută de termodinamică. Aceasta pentru presiuni mici: 1 at și 1/4,8 at.

b) Se stabilește, prin termodinamică, variația  $\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta \ln P}$  cu presiunea a f.e.m.  $E$  a pilei Grove cu gaze.

c) Se constată că variația  $\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta \ln P}$ , astfel obținută, conduce la presiuni cu totul neverosimile ale gazelor, pentru f.e.m. obișnuite, 2,0—2,6 V.

d) Se stabilește variația  $\alpha' = \frac{\Delta E'}{\Delta \ln P}$  a f.e.m. ținînd seama de rezultatele obținute a) cu pila de concentrație cu oxigen, găsindu-se  $\alpha' = 2,77 \alpha$ .

e) Se măsoară f.e.m.  $E'_{\text{exp.}}$  a pilei Grove, găsindu-se că variația  $\alpha'_{\text{exp.}} = \frac{\Delta E'_{\text{exp.}}}{\Delta \ln P}$  este  $\alpha'_{\text{exp.}} = 2,7 \alpha$ , diferind acceptabil de  $\alpha'$ .

f) Din valorile experimentale  $E'_{\text{exp.}}$  se deduce valoarea experimentală a f.e.m. a pilei de concentrație cu oxigen, pentru presiuni mari, găsindu-se în bun acord cu aceea de la punctul a).

Rezultă din cele ce preced că, experiențele făcute cu pile Grove cu gaze, confirmă rezultatele obținute cu pila de concentrație cu oxigen, dovedind o contradicție între experiență și termodinamică.

## MECANISMUL FUNCȚIONĂRII PILEI GROVE

127. Să punem pila (fig. 22) în opoziție cu un acumulator de f.e.m.  $E_{\text{ac}}$  vecină de  $E$ , dar variabilă. Să reglăm pe  $E_{\text{ac}}$  astfel ca pila să producă un curent  $i$  destul de mic ca concentrațiile  $[\text{O}_2]$ ,  $[\text{H}_2]$  să nu varieze sensibil; păstrîndu-se astfel echilibrul între presiunea exterioară  $P$  a gazelor și presiunile osmotice corespunzătoare concentrațiilor  $[\text{O}_2]$ ,  $[\text{H}_2]$ .

Să lăsăm pila să producă, la temperatura constantă  $T$ ; un coulomb, cu acest curent  $i$ .

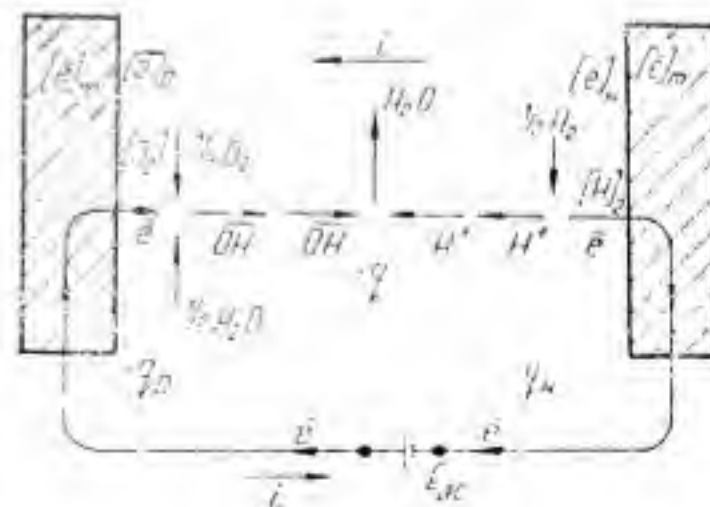
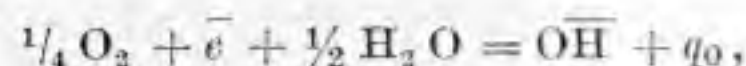


Fig. 22

\* W. R. Hainsworth, H. I. Rowley a. D. A. Mc. Innes, J. Am. Chem. Soc., 1922, t. 44, p. 1021; 1924, t. 46, p. 1437.

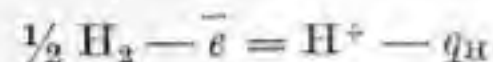


La catod, electronul  $\bar{e}$  ionizează oxigenul  $1/4 O_2$ , dezvoltând căldura  $q_0$ ,



ionul rezultat  $\overline{OH}$  îndreptându-se spre anod.

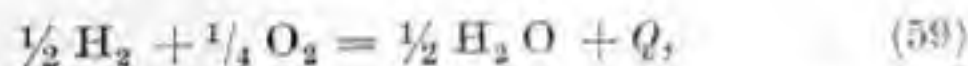
La anod hidrogenul  $1/2 H_2$  pierde un electron, absorbind căldura



ionul rezultat  $H^+$  se îndreaptă spre catod și întâlnind ionul  $\overline{OH}$  venind de la catod, formează un echivalent de apă dezvoltând căldura  $q$ .



În total prin trecerea unui coulomb are loc cu dezvoltare de căldură reacția



unde  $Q = q + q_0 - q_H$  este căldura de formație a apei din elementele sale, și se consumă  $1/2 H_2$ ,  $1/4 O_2$ , sub presiunea  $P$ , pistoanele aparatului coborînd pentru a micșora volumul gazelor cu  $1/2 H_2$ ,  $1/4 O_2$ .

128. În același timp, al trecerii unui coulomb, electronii se destind la catod de la  $[\bar{e}]_m$  la  $[\bar{e}]_0$  și se comprimă la anod de la  $[\bar{e}]_H$  la  $[\bar{e}]_m$ .

Această destindere-comprimare a electronilor este, după cum s-a arătat la § 53, cauza directă a f.e.m. și a energiei  $E$  debitată de pilă

$$E = RT \ln \frac{[\bar{e}]_H}{[\bar{e}]_0}$$

Această destindere-comprimare se produce cu absorbția de căldură echivalentă cu  $E$  și tinde să răcească pila; dar în același timp are loc reacția (59) cu dezvoltarea de căldură  $Q$ .

Diferența  $E - Q$  este, cu semnul ei, căldura primită de pilă, la temperatură constantă, din mediul exterior.

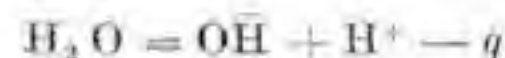
# REVERSIBILITATEA PILEI GROVE. VOLTAMETRUL. ELECTROLIZA APEI

129. Pila Grove reprezentată în figura 17, contrar părerii generale, este — după cum o dovedește experiența — perfect reversibilă.

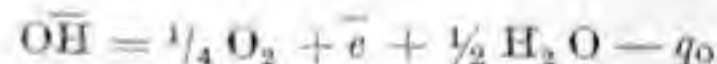
Dacă mărim puțin f.e.m.  $E_{ac}$  a acumulatorului, astfel ca un curent  $i'$  de sens contrar curentului  $i$ , destul de mic pentru ca concentrațiile  $[O_2]$ ,  $[H_2]$  să nu varieze sensibil, electroliza apei se produce, pila devine voltametrul.

În timpul trecerii unui coulomb, procesele mai sus descrise se inversează (fig. 23).

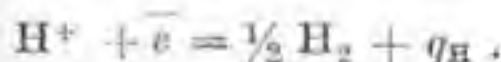
În electrolit un echivalent electrochimic de apă se disociază spontan absorbind căldura  $q$



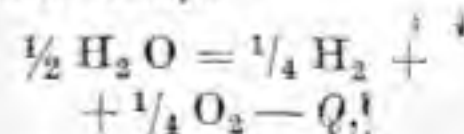
$\overline{OH}$  se îndreaptă spre catod unde pierde un electron absorbind căldura  $q_0$ :



iar  $H^+$  se îndreaptă spre anod, unde primește electronul pierdut de  $\overline{OH}$  dezvoltând căldura  $q_H$



În total prin trecerea unui coulomb are loc cu absorbție de căldură reacția



unde  $Q = q + q_0 - q_H$  este căldura de disociere a apei în elementele ei și se liberează sub presiunea  $P$ ,  $1/2 H_2$  și  $1/4 O_2$ , pistoanele aparatului ridicându-se pentru a mări volumul gazelor cu  $1/2 H_2$  și  $1/4 O_2$ .

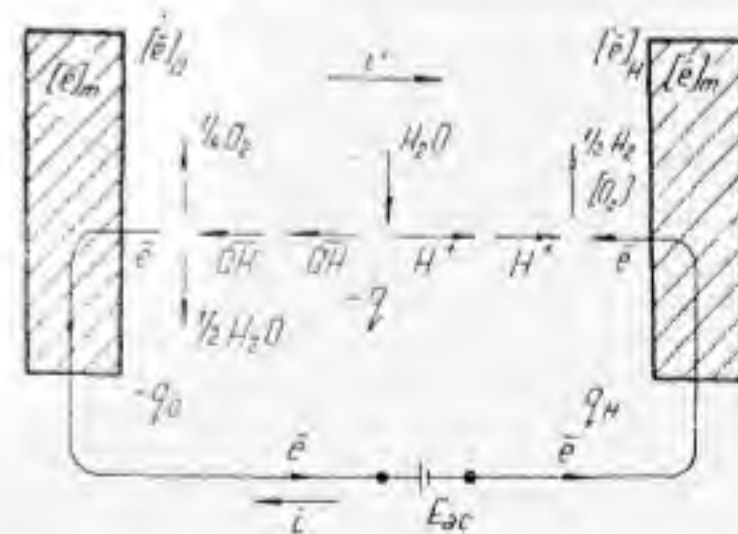


Fig. 23

130. În același timp, prin destinderea și comprimarea electronilor la electrozi — invers de ce se petrece în cazul pilei — în voltmetru se dezvoltă căldura echivalentă cu f.e.m.  $E$  a voltametruului, adică cu energia primită de voltmetru și produsă de acumulator

$$E = RT \ln \frac{[e]_H}{[e]_O}.$$

Diferența între energia  $E$  primită de voltmetru și căldura  $Q$  absorbită de disocierea apei,  $E - Q$  reprezintă cu semnul ei, căldura cedată de voltmetru mediului ambiant.

#### INCETAREA REVERSIBILITĂȚII

131. Dacă, în cazul pilei, se micșorează mai mult f.e.m.  $E_{ac}$  a acumulatorului, astfel ca curentul  $i$  să crească, pila se polarizează prin micșorarea concentrațiilor  $[O_2]$ ,  $[H_2]$ , la electrozi, gazele de deasupra electrolitului neputînd pătrunde destul de repede pentru a împiedica această micșorare.

Asemenea, dacă în cazul voltametruului se mărește mai mult  $E_{ac}$  astfel ca  $i'$  să crească, f.e.m. a voltametruului crește prin creșterea concentrațiilor  $[O_2]$ ,  $[H_2]$ , ale gazelor la electrozi, difuziunea acestor gaze fiind insuficientă pentru a restabili echilibrul cu gazele de deasupra electrolitului.

Afară de aceasta, pe măsură ce  $i'$  crește, apare la electrozi fenomenul de supratensiune.

În ambele cazuri aparatul din figura 17 nu mai este reversibil, f.e.m. a pilei sub curentul  $i$  mărit este mai mică decît tensiunea voltametruului sub curentul  $i'$  mărit, această diferență crescînd repede cu  $i$  și  $i'$ .

#### PĂRERI GREȘITE ASUPRA IREVERSIBILITĂȚII PILEI GROVE

132. Un aparat ca cel descris mai sus (fig. 17), cu electrozi de platină lucie, electrolitul fiind apă acidulată cu acid sulfuric, iar gazele sub presiunea atmosferică, are o f.e.m. de circa 0,8 V.

Dar dacă vrem să întrebuițăm același aparat ca voltmetru, pentru a produce electroliza vizibilă (bule de gaz la electrozi), sub presiunea atmosferică, trebuie aplicată voltame-

trului o tensiune de cel puțin 1,67 V; pînă la această tensiune nici o bulă de gaz nu apare la electrozi.

*S-a conchis de aici că pila Grove nu este reversibilă.*

133. A produs mirare această ireversibilitate și tentativele pentru a o explica nu au izbutit; diferența de 0,87 V între f.e.m. a pilei și aceea a voltametruului a rămas o enigmă.

Max Le Blanc<sup>\*)</sup>, este adevărat, spune: „Bei Anwendung blanker Platinelektroden konnte Wasser erst bei 1,67 volt zersetzt werden. Lange hat es Wunder genommen dass der Zersetzungspunkt so hoch liegt. Wir sind jetzt im Stande, uns diese Ergebnisse zu deuten“, dar fenomenul nu este cîtuși de puțin lămurit prin explicațiile ce le dă Le Blanc, bazate pe teoria electrodului gazos.

134. În teoria noastră explicația este totuși destul de simplă, dacă se examinează mai de aproape, cum s-a făcut în § 129 fenomenul electrolizei.

Cînd se aplică voltametruului considerat, o tensiune de 0,8 V, un curent străbate aparatul și gaze invizibile apar la electrozi. Fiecare gaz pătrunde parțial în electrodul respectiv și parțial se acumulează la suprafața sa  $[O_2]$ ,  $[H_2]$ , f.e.m. a voltametruului crește și cînd ajunge vecină de tensiunea aplicată de 0,8 V, curentul se reduce la valoarea neînsemnată numită *curent restant*, corespunzînd la difuziunea gazelor spre electrolit. Acest curent și difuziunea respectivă crește cu tensiunea aplicată din ce în ce mai repede, iar cînd tensiunea ajunge la 1,67 V, concentrația gazelor la electrozi este destul de mare pentru ca moleculele gazelor să se aglomereze și să formeze bule care se ridică la suprafața electrolitului și fac ca degajarea gazelor (deci și curentul) să fie mai mare decît prin simpla difuziune.

Concentrația gazelor, sau presiunea lor osmotică la suprafața electrozilor crește cînd tensiunea crește de la 0,8 V la 1,67 V, fiind incomparabil mai mare la această din urmă tensiune, și continuă să crească dincolo de 1,67 V.

Nu este deci de mirare că f.e.m. a pilei este de 0,8 V, iar a voltametruului de 1,67 V, căci la această f.e.m. corespunde, potrivit celui de al II-lea principiu al termodinamicii, o presiune exterioară a gazelor de  $10^{20}$  at, (§ 115).

<sup>\*)</sup> Lehrbuch der Electrochemie, ed. a 8-a, p. 331.



Este în realitate vorba, de două aparate diferite, fiecare din ele fiind perfect reversibil sub propria sa presiune; dar nu poate fi vorba de reversibilitate pentru un aparat funcționând într-un sens (pilă), sub o anumită presiune și în sens contrar (voltmetru), sub o presiune incomparabil mai mare.

Reversibilitate, la orice presiune, nu există decât dacă presiunile osmotice la electrozi nu sînt sensibil modificate prin trecerea curentului, fie într-un sens, fie în sens contrar, deci pentru un foarte mic curent.

#### FORȚA ELECTROMOTOARE ÎN PILA ȘI VOLTAMETRUL GROVE. CĂLDURA DE FORMARE A APEI

135. În expresia f.e.m. a pilei Grove cu gaze,

$$E = E_1 + \alpha \ln P,$$

am văzut că, atît termodinamica cît și teoria noastră, sprijinită pe rezultatele obținute cu pila de concentrație cu oxigen, nu dau decît valoarea coeficientului  $\alpha$ ; acest coeficient fiind în teoria noastră de 2,77 ori mai mare ca acela dat de termodinamică. În ambele teorii coeficientul  $\alpha$  este independent de natura electrozilor.

F.e.m.  $E_1$  corespunzătoare la  $P = 1$  at, nu poate fi determinată decît prin experiență; pentru electrozi de platină platinată  $E_1 = 1,07$  V, iar pentru electrozi de platină lucie  $E_1 = 0,80$  V.

136. Valoarea  $Q$  a căldurii de formare a apei, pe care o găsim în tabelele de constante fizice este

$$Q = 69 \text{ kcal/mol} = \frac{69 \cdot 4180}{2.96490} = 1,49 \text{ joule/echivalent electrochimic}$$

S-a căutat să se explice marea diferență între  $E_1$  și  $Q$ , în presupunerea că ar trebui să existe o echivalență între aceste mărimi. Explicația n-a putut fi găsită.

Pentru pilele gen Daniell, unde echivalența aproximativă între  $E$  și  $Q$  există, explicația echivalenței a fost dată de § 33. Dar în general și în special în cazul pilei Grove, experiența arată că echivalența nu există, și nu este locul să se caute o explicație a acestui fapt.

Diferența  $Q - E_1$  de  $1,49 - 1,07 = 0,42$  joule și respectiv  $1,49 - 0,80 = 0,69$  joule, este căldura care încălzește pila, în afara efectului Joule, în timpul trecerii unui coulomb.

137. În cazul voltametruului diferența  $Q - E$  este căldura absorbită de voltmetru din mediul exterior, dar aceasta numai pentru curenți mici și este curios de observat că atunci cînd f.e.m. a voltametruului se apropie de zero, ca și presiunea gazelor produse, aproape întreaga căldură  $Q$ , necesară disocierii apei, este împrumutată din mediul ambiant.

Practic, cînd voltmetrul produce electroliza vizibilă, adică atunci cînd tensiunea la borne trece de  $1,67$  V,  $E > Q$ , iar căldura  $E - Q$  încălzește voltmetrul peste efectul Joule.

Tot din punct de vedere practic este de observat că tensiunea la borne crește puțin în raport cu presiunea  $P$  a gazelor produse. Voltmetrul poate produce gaze sub presiuni foarte mari relativ cu o mică cheltuială de energie peste aceea necesară producerii gazelor sub presiunea atmosferică, totuși de 2,77 ori mai mare decît comprimarea mecanică a gazelor; pentru  $P = 10\,000$  at, tensiunea crește cu  $0,12 \times 4 = 0,48$  V, peste tensiunea necesară producerii gazelor sub presiunea atmosferică.

138. Pentru ce f.e.m. a pilei cu electrozi de platină platinată este de  $1,07$  V, iar a pilei cu electrozi de platină lucie este numai de  $0,8$  V? În teoria noastră această diferență este datorită faptului că electrozii de platină platinată absorb la suprafața lor gazele, mărindu-le concentrațiile  $[O_2]$ ,  $[H_2]$  și mărind deci f.e.m.

$$E = \text{const.} + RT \ln [O_2]^{\frac{1}{4}} [H_2]^{\frac{1}{2}}$$

## CAPITOLUL XIII

## ROLUL CONSTANTEI CAPILARE ÎN ELECTROLIZA VIZIBILĂ A APEI. MECANISMUL FORMĂRII BULELOR DE GAZ

139. Electroliza apei într-un voltmetru, nu devine aparentă, adică bulele de gaz nu apar la electrozi decât la o anumită tensiune la bornele voltmetrului, tensiune care variază cu natura electrodului.

Dar ce determină apariția bulelor de gaz, și prin ce mecanism? După câte știm această întrebare n-a primit încă un răspuns.

Vom arăta aici, teoretic și experimental, că factorul determinant al electrolizei aparente (vizibilă) este *constanta capilară a electrolitului*, și nu depinde de natura electrodului, dacă acesta nu este atacat de produsele electrolizei.

140. Când un gaz se dizolvă, sub presiune, într-un electrolit, la fiecare presiune  $P$  a gazului, corespunde o presiune osmotică  $P_{osm}$  în electrolit.

Invers, când un gaz apare în interiorul unui electrolit, cum este cazul în electroliză, sub o presiune osmotică  $P_{osm}$  moleculele gazului tind să se aglomereze și să formeze bule, în interiorul cărora presiunea este  $P^*$ ).

\*) Acest fenomen este în totul analog cu echilibrul moleculelor unui corp între faza sa lichidă și faza gazoasă în contact, pentru o anumită presiune a gazului.

Dar pentru ca o astfel de bulă să poată naște și să crească, trebuie ca presiunea  $P$  să depășească presiunea hidrostatică  $p_h$  și presiunea datorită tensiunii superficiale a suprafeței bulei

$$\pi = \frac{4\gamma}{d},$$

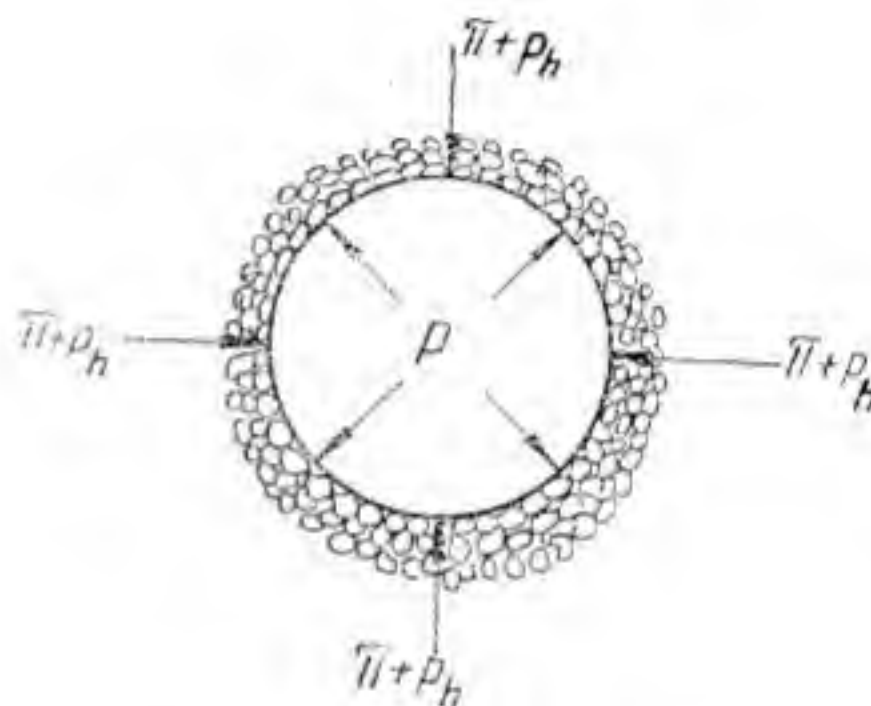


Fig. 24

$\gamma$  fiind constanta capilară a lichidului,  $d$  diametrul inițial al bulei, deci

$$P = p_h + \frac{4\gamma}{d}. \quad (60)$$

141. În electroliza apei, la fiecare densitate  $\eta$  a curentului, la suprafața electrodului, corespunde în vecinătatea acestei suprafețe, când regimul s-a stabilit, o presiune  $P_{osm}$  bine determinată a gazului (oxigen sau hidrogen) și electroliza nu devine aparentă, adică bulele de gaz nu se pot forma (fig. 24), decât dacă presiunea  $P$ , corespunde la  $P_{osm}$ , deci la densitatea de curent  $\eta$ , atinge valoarea minimă dată de relația (60).



Presiunea hidrostatică se compune din înălțimea  $h$  a lichidului deasupra electrodului și din presiunea  $p$  a gazului deasupra electrolitului care poate fi presiunea atmosferei:

$$p_h = h + p; \text{ (a nu se confunda } p \text{ cu } P).$$

142. Din analiza precedentă rezultă că:

*În electroliza apei, începutul degajării vizibile a gazelor este determinat de densitatea de curent la suprafața electrodului, densitate determinată și ea de constanta capilară a electrolitului și nu depinde de natura electrodului dacă acesta nu este atacat de gaz.*

Dacă gazul ar ataca electrodul, o parte din moleculele gazului, în loc să contribuie la producerea presiunii osmotice, ar intra în compusul rezultând din atac, și pentru a obține aceeași presiune osmotică  $P_{osm.}$ , ca în cazul electrodului inatacabil, este necesară o densitate de curent mai mare ca  $\eta$ .

143. Experiența confirmă aceste consecințe ale teoriei.

Două voltmetre al căror electrolit este același (apă alcalinizată cu hidroxid de potasiu 5%) sînt așezate în serie cu un megohm, pe o diferență de potențial potențimetrică  $V$ , care crește treptat pînă la apariția bulelor de gaz. Electrozii au aceleași dimensiuni, sînt foi subțiri ( $20 \times 20$  mm) de platină platinată pentru unul din voltmetre, de aur pentru celălalt voltmetru.

Pentru fiecare valoare a lui  $V$ , curentul se menține autonom constant din cauza marelui rezistențe (un megohm) în serie cu voltmetrele.

Cînd curentul ajunge la 0,45 mA, deci la densitatea  $\eta = \frac{0,45}{2 \times 4} = 0,058$  mA/cm<sup>2</sup>, primele bule de oxigen apar la anozii

celor două voltmetre, în general cu o întîrziere de circa 10 minute, întîrzierea fiind mai mare pentru electrozii de platină platinată. Această întîrziere este datorită condensării gazelor la suprafețe și în interiorul electrozilor (condensarea fiind mai mare pentru platină platinată) pînă la stabilirea regimului.

La apariția bulelor, tensiunea la electrozii de aur este de 1,4 V și la electrozii de platină platinată de 0,9 V; această diferență de 0,5 V este datorită supratensiunii (§ 214 și următoarele).

*Hidrogenul apare la catodii voltametrelor cînd densitatea curentului atinge 0,12 mA/cm<sup>2</sup>.*

Explicația acestei diferențe de densitate de curent, necesară apariției hidrogenului și oxigenului, ar putea fi următoarea:

Pentru un același curent, presiunea osmotică  $P_{osm.}$  și presiunea corespunzătoare  $P$  scad cînd coeficientul de difuziune a gazului și solubilitatea sa cresc, și aceleași presiuni  $P_{osm.}$  și  $P$  cresc cu numărul de molecule ale gazului care apar la electrod. Este deci probabil că efectul unei difuziuni mai mari a hidrogenului, să depășească efectul contrar al slabei solubilități și a numărului mai mare de molecule care apar la catod.

Cu electrozi de cupru sau de nichel, hidrogenul apare la catod începînd de la aceeași densitate de curent ca pentru catodul de aur, dar anodul este atacat de oxigen, și acest gaz nu se degajează decît pentru densități de curent mult mai ridicate.

144. Valori posibile pentru  $d$  și  $P$ . Formula presiunii  $\pi$  datorită tensiunii superficiale  $\pi = \frac{4\gamma}{d}$ , nu poate să fie aplicată

decît pentru diametre  $d$ , ale bulei gazoase, destul de mari față de diametrul moleculelor electrolitului. Dacă se ia pentru acest diametru, valoarea a circa zece diametre moleculare, adică aproximativ,  $10^{-6}$  cm, se obține pentru presiunea  $P$ , neglijînd pe  $p_h$

$$P = \frac{4 \times 70}{10^{-6}} \cdot 10^{-6} = 280 \text{ at.}$$

Această valoare a lui  $P$  reprezintă ordinul de mărime al presiunii ce ar trebui să o aibă gazele unei pile Grove cu oxigen și hidrogen și cu electrozi de aur, pentru a da o f.e.m. de 1,4 V.

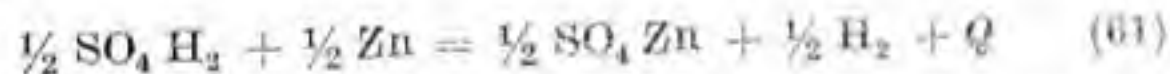
## CAPITOLUL XIV

OBSERVAȚII RELATIVE LA CÎTEVA PILE  
OBÎȘNUTE

## PILA VOLTA

**145.** Pila Volta are un anod de zinc și un catod de cupru, electrolitul fiind o soluție de acid sulfuric.

F.e.m.  $E$  a pilei este dată aproximativ de căldura  $Q$  a reacției



raportată la un echivalent electrochimic; aceasta din cauză că, coeficientul de temperatură, analog cu acela al pilei Daniell

$$\frac{R}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{++}]_m}{[\text{Cu}^{++}]_m} \cdot \frac{[\text{Cu}^{++}]_z}{[\text{Zn}^{++}]_z + z'}$$

este neglijabil (§ 33), deci și schimbul de căldură cu mediul ambiant este neglijabil. (Cuprul nu se dizolvă în acidul sulfuric, dar  $[\text{Cu}^{++}]$  din această formulă este datorit difuziunii compensate (§ 22, 59, 75) și este relativ mic).

**146.** Căldura  $Q$  este diferența între căldura de formație  $Q_s = 248$  kcal a sulfatului de zinc și căldura de formație  $Q_c = 210$  kcal a acidului sulfuric

$$E = Q_s - Q_c = \frac{248 - 210}{2.96490} \cdot 4180 = 0,81 \text{ V.}$$

Valoarea experimentală a f.e.m. este de circa un volt, diferența de circa 0,2 V este datorită prezenței oxigenului atmosferic dizolvat în electrolit. Prin funcționarea pilei acest oxigen dispare și pila se polarizează repede; revine însă la f.e.m. inițială dacă pila este lăsată suficient în repaus, pentru ca oxigenul aerului să reapară la catod.

Pe această observație se bazează construcția pilei cu depolarizare prin aer, în care catodul format din cărbune poros are o mare suprafață vecină și paralelă cu suprafața electrolitului, pentru ca aerul să poată pătrunde cu înlesnire.

Dacă se înlocuiește cuprul cu platină platinată, care condensează la suprafața sa oxigenul sub o mare concentrație, f.e.m. a pilei crește la 1,5 V.

**147.** Funcționarea pilei se face după schița din figura 25, care credem că nu are nevoie de explicații.

Relația (61) constă în trecerea electronilor de pe  $\frac{1}{2} \text{Zn}$  pe  $\text{H}^+$ ,



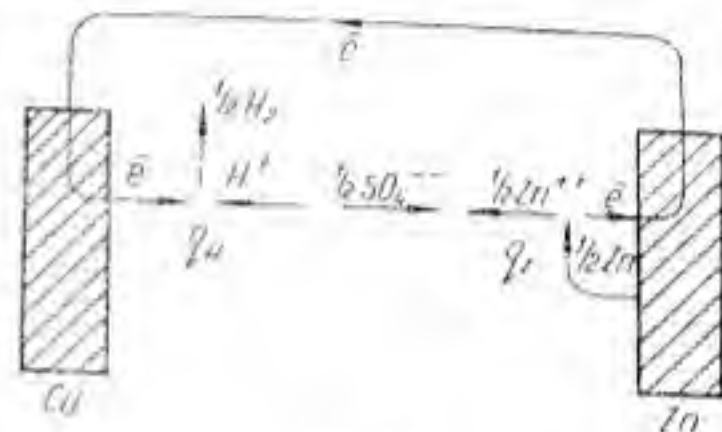
$q_H, q_Z$  fiind căldurile de ionizare ale hidrogenului și zincului  $q_H - q_Z = Q = 0,81 \text{ V}$  (joule/coulomb). (61')

CĂLDURA DE IONIZARE A HIDROGENULUI NU ESTE NULĂ

**148.** Din relația (61') deducem

$$q_H = 0,81 + q_Z$$

Așadar, căldura de ionizare a hidrogenului este departe de a fi nulă (§ 51), după cum s-a presupus de Ostwald, presupunere pe baza căreia s-a admis că și potențialul electrochimic al hidrogenului este nul.





PILA CU CLORURĂ DE ARGINT<sup>\*)</sup>

149. Pila cu clorură de argint (fig. 26), astfel cum a fost construită și experimentată de noi, are un catod format dintr-o lamă de clorură de argint topită, susținută de un fir de argint, anodul fiind două lame de zinc așezate de o parte și de alta a catodului.

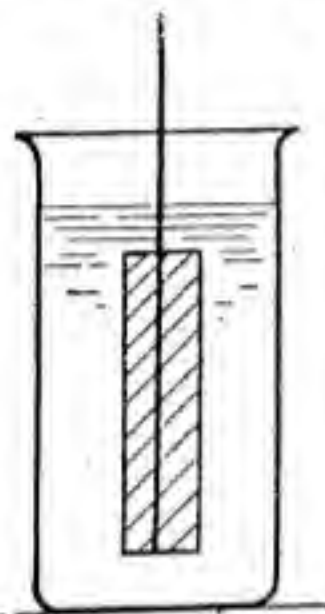


Fig. 26

150. Lama de clorură de argint este acoperită cu un strat foarte subțire de argint, obținut prin frecarea ușoară a suprafeței clorurii, cu praf de zinc umezit cu electrolit.

Electrolitul este o soluție de clorură de amoniu 20 — 30 %. Forța electromotoare este de 1,04 V.

Proprietățile și rostul acestei pile, sint producerea unui curent intens și constant, cu o capacitate mai mare — pentru același volum și greutate — decât a oricărei pile uzuale sau acumulator.

## ARGINTUL SPONGIOS

151. În timpul funcționării pilei se observă că grosimea stratului de argint care acoperă suprafața catodului, crește proporțional cu cantitatea de electricitate (Ah) produsă de pilă; clorura de argint se transformă treptat în argint, iar la sfârșitul descărcării pilei, întreaga clorură de argint este transformată în argint, ocupând exact volumul inițial al lamei de clorură; argintul este însă *spongios*. Din cristalul de clorură de argint analog cu cristalul de clorură de sodiu, clorul a dispărut, atomii de argint rămânând pe loc. Această stare solidă dar spongioasă a argintului, credem că este necunoscută.

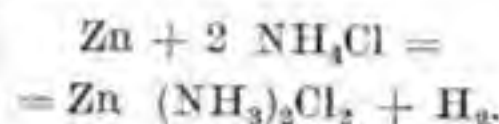
<sup>\*)</sup> Construcția și funcționarea acestei pile au fost descrise detaliat în Studiul și cercetări de fizică, t. IV, nr. 1—2, 1953.

## MODUL DE FUNCȚIONARE A PILEI. FENOMENE LA ELECTROZI

## FENOMENE LA ANOD

152. La anod se petrec aceleași fenomene ca în orice pilă folosind zincul ca anod.

Se observă însă că zincul, chiar amalgamat, este atacat de clorura de amoniu, cu degajare de hidrogen, probabil potrivit reacției



Această reacție nu are loc în măsură apreciabilă decât atunci cînd pila debitează, deși hidrogenul degajat și precipitatul  $\text{Zn} (\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  nu corespunde decât într-o mică măsură cantității de electricitate debitată.

Explicația ar fi că, prin funcționarea pilei, suprafața zincului se improspătează și devine atacabilă.

Degajarea de hidrogen, deși slabă, împiedică folosirea electrolitului sub formă de pastă (pilă uscată); iar încercările de a împiedica degajarea hidrogenului n-au reușit.

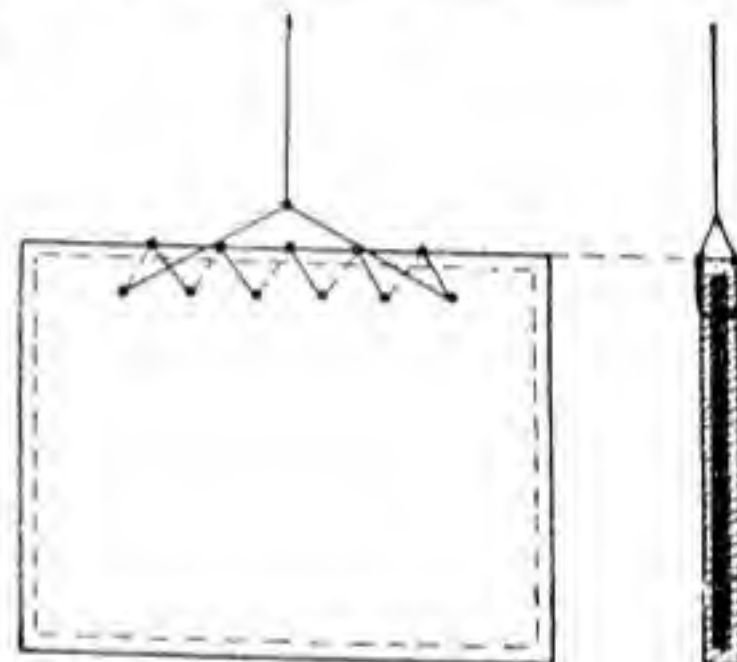


Fig. 27

## FENOMENE LA CATOD

153. Fenomenele de la catod sint cu totul deosebite de acelea de la catodul tuturor pilelor cunoscute.

Aceste fenomene constituie caracteristica pilei cu clorură de argint și interesul științific al pilei. Fenomenele nu sint

cunoscute, nu se găsește în literatură, deși cunoașterea lor este absolut necesară pentru construirea practică și economică a pilei.

Am văzut că, catodul este un bloc de clorură de argint insolubil (partea centrală din fig. 27), complet închis într-un strat de argint spongios, prin porii căruiua electrolitul vine în contact cu clorura.

Cînd circuitul pilei este închis, și pila produce curent, electronii care sosesc de la anod la catod, se îndreaptă prin partea metalică a argintului spongios (fig. 28) către cristalul de AgCl, unde pe baza reacției



atacă cristalul, transformînd ionul  $\text{Ag}^+$  în atom Ag, care rămîne pe loc și se încorporează stratului de argint spongios, sporindu-i

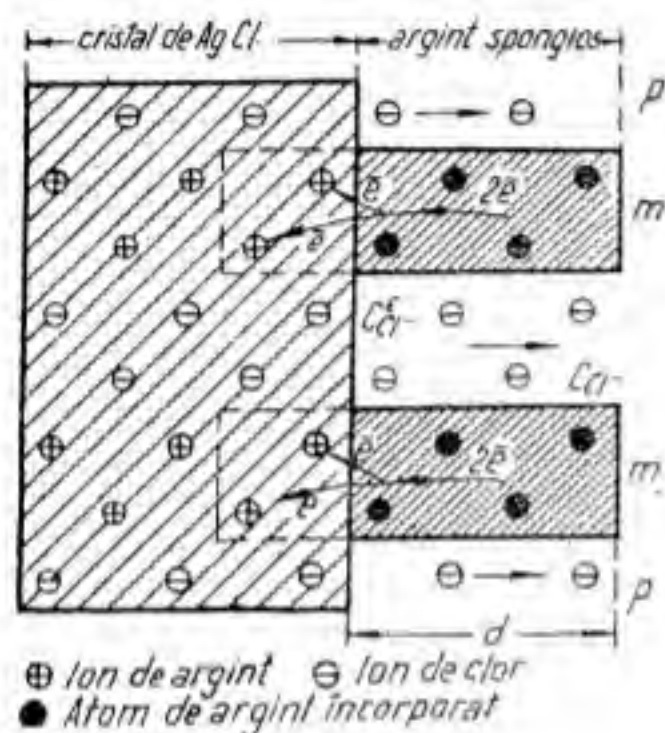


Fig. 28

astfel grosimea; în același timp ionul  $\text{Cl}^-$  eliberat trece prin canalele (porii) stratului și se îndreaptă spre anod.

În figura 28, părțile hașurate *m* sînt părțile metalice ale stratului de argint spongios, formate prin încorporarea atomilor de argint proveniți din neutralizarea ionilor  $\text{Ag}^+$ , iar părțile nehașurate *p* reprezintă porii sau canalele ocupate de electrolit, prin care circulă ionii  $\text{Cl}^-$ .

Insistăm asupra faptului că atomii de argint nu se depun pentru a forma un metal compact, cum este depunerea cuprului în pila Daniell, unde ionii  $\text{Cu}^{++}$  se găsesc în soluție; atomii de argint rămîn pe loc formînd argintul spongios, care păstrează exact forma primitivă a clorurii din care provine.

Acest fenomen al atacului direct de către electroni al unui cristal solid — nedizolvat — este necunoscut.

### EFFECTUL GROSIMII STRATULUI DE ARGINT SPONGIOS

154. În interiorul canalelor (porilor) stratului de argint spongios (fig. 28), neexistînd cîmp electric (pavăza Faraday), ionii  $\text{Cl}^-$  circulă în virtutea diferenței de concentrație a acestor ioni,  $C_{\text{Cl}^-}^{\text{E}} - C_{\text{Cl}^-}$  ce trebuie să se producă între concentrația  $C_{\text{Cl}^-}^{\text{E}}$  din vecinătatea cristalului și concentrația  $C_{\text{Cl}^-}$  din electrolitul liber.

Potrivit legii difuziunii

$$C_{\text{Cl}^-}^{\text{E}} - C_{\text{Cl}^-} = \frac{id}{\alpha}; \quad C_{\text{Cl}^-}^{\text{E}} = C_{\text{Cl}^-} + \frac{id}{\alpha},$$

$\alpha$  fiind coeficientul de difuziune al ionilor  $\text{Cl}^-$ , prin canalele stratului,  $d$  grosimea stratului,  $i$  densitatea curentului.

Creșterea cu  $\frac{id}{\alpha}$  a concentrației ionilor  $\text{Cl}^-$  din vecinătatea cristalului, face mai dificilă trecerea acestor ioni din cristal în electrolit, deci mai dificilă trecerea electronilor din argint în cristal, cu atît mai dificilă cu cît  $\frac{id}{\alpha}$  este mai mare.

Drept consecință, o parte din electroni, sosind din anod în loc să se îndrepte spre cristal, intră în electrolit, neutralizează ionii  $\text{H}^+$ , formînd hidrogen molecular, care polarizează pila, făcînd să scadă  $E$  și  $i$ .

155. Rostul pilei cu clorură de argint este producerea unui curent intens care să nu scadă sub o anumită limită în timpul descărcării.

Pe de altă parte, un bun randament energetic al pilei cere ca f.e.m. să nu scadă spre exemplu sub 0,95 — 0,90 V.

Acste condiții sînt satisfăcute dacă produsul  $id$  nu scade sub o anumită valoare. Experiența arată că pentru ca f.e.m. să nu scadă sub 0,90 V, trebuie ca  $id = 0,015$ , deci

$$i = \frac{0,015}{d \text{ (mm)}} \text{ A/cm}^2$$

adică, dacă grosimea catodului de AgCl este spre exemplu de 3 mm, densitatea de curent  $i$ , la sfîrșitul descărcării, adică



atunci când clorura este complet consumată, nu trebuie să întrecă,  $i = \frac{0,015}{1,5} = 0,01$  amperi pe  $\text{cm}^2$  de electrod.

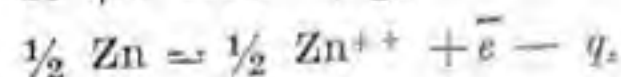
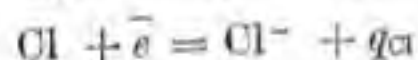
Cu modul acesta și randamentul, adică numărul de amper-ore pe gram de clorură se apropie de 0,187 Ah/g, adică de 100 %.

#### EVALUAREA FORȚEI ELECTROMOTOARE

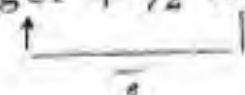
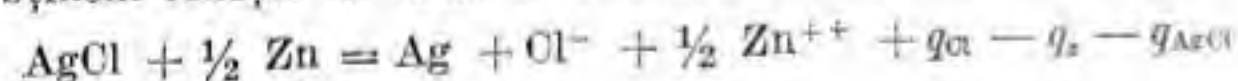
**156.** Încercarea de a determina f.e.m. a pilei cu AgCl, plecând de la solubilitatea, extrem de redusă, a clorurii, este cu totul nejustificată, întrucât după cum s-a văzut mai sus, atomii de argint rămași pe loc, nu sînt depuși din soluția de AgCl.

Singurul mijloc pentru justificarea f.e.m. experimentale, este aplicarea echivalenței aproximative între f.e.m. și căldura reacțiilor chimice din pilă, deoarece coeficientul de temperatură al pilei cu AgCl este relativ mic, pentru același motiv ca în cazul pilei Volta.

Prin adunarea relațiilor



obținem reacția de bază în virtutea căreia funcționează pilă:



$Q = q_{\text{Cl}} - q_z - q_{\text{AgCl}}$  fiind căldura de reacție, care, în rezumat, constă în trecerea electronului de pe  $\frac{1}{2} \text{Zn}$  pe AgCl.  
 $q_{\text{Cl}}$  căldura de ionizare a clorului = 39,2 calorii/echivalent gram  
 $q_z$  căldura de ionizare a zincului = -17,5 calorii/echivalent gram  
 $q_{\text{AgCl}}$  căldura de formare a clorurii = 29,0 calorii/echivalent gram

Căldura totală  $Q = 27,7$  calorii/echivalent gram  
 corespunde la  $\frac{27,7 \cdot 4170}{96500} = 1,2$  joule/coulomb.

F.e.m. a pilei ar fi de 1,2 V dacă n-ar exista schimb de căldură cu mediul ambiant.

#### PILA CU ELECTROLIT PASTĂ (PILA USCATĂ)

**157.** Principala proprietate a pilei cu AgCl este producerea de curenți intensi și constanți.

O altă proprietate este lipsa de autodescărcare a acestei pile, deci posibilitatea unei lungi conservări.

Cînd este nevoie de o pilă debitînd curenți de o mică densitate și intermitenți, se pot construi și folosi pile cu electrolit pastă, deoarece în acest caz degajarea de hidrogen nu se produce sau este neglijabilă, iar pila poate fi conservată mult timp.

#### PILA CU OXID DE CUPRU

**158.** Pila cu oxid de cupru are un catod format dintr-o lamă de cupru acoperită, pe ambele fețe, cu un strat de oxid cupric ( $\text{CuO}$ ), și anodul format din două lame de zinc situate de o parte și de alta a catodului. Electrolitul este o soluție concentrată de hidrat de sodiu. F.e.m. a pilei este de circa un volt.

Modul de funcționare al acestei pile, pe care-l găsim descris în diverse tratate de specialitate, este — ca și al pilei cu clorură de argint — greșit. Se presupune că oxidul cupric, extrem de puțin solubil, se dizolvă totuși în electrolit unde se disociază,  $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{++} + 2\text{OH}^-$ .  $\text{Cu}^{++}$  se transformă în Cu prin primirea a doi electroni, și se depune, iar ionii  $2\text{OH}^-$  pornesc spre anod.

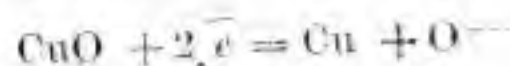
Această explicație a funcționării pilei, nu este acceptabilă, pentru că:

1) Cuprul nu se depune formînd un depozit compact, ci atomii de cupru rămîn pe loc formînd, după descărcarea pilei, un strat de cupru poros, care poate fi reoxidat pentru a reconstitui pila.

2) Extrem de puțini ioni de  $\text{Cu}^{++}$  ce se află în soluție n-ar putea face față curentului debitat de pilă.

Se presupune, deși nu explicit, că solubilitatea oxidului este foarte mică, dar în schimb viteza de soluție este foarte mare, astfel că pe măsură ce puținii ioni de  $\text{Cu}^{++}$  sînt luați de curent, alți ioni de  $\text{Cu}^{++}$  se dizolvă pentru a le lua locul; dar această presupunere este absurdă.

**159.** Adevărata explicație a funcționării catodului pilei este atacul direct al cristalului  $\text{CuO}$  de către electroni



electronii neutralizează ionul  $\text{Cu}^{++}$  din cristal și eliberează  $\text{O}^{--}$ .

Funcționarea pilei, în totul analogă cu funcționarea pilei cu  $\text{AgCl}$ , este reprezentată schematic în figura 29.

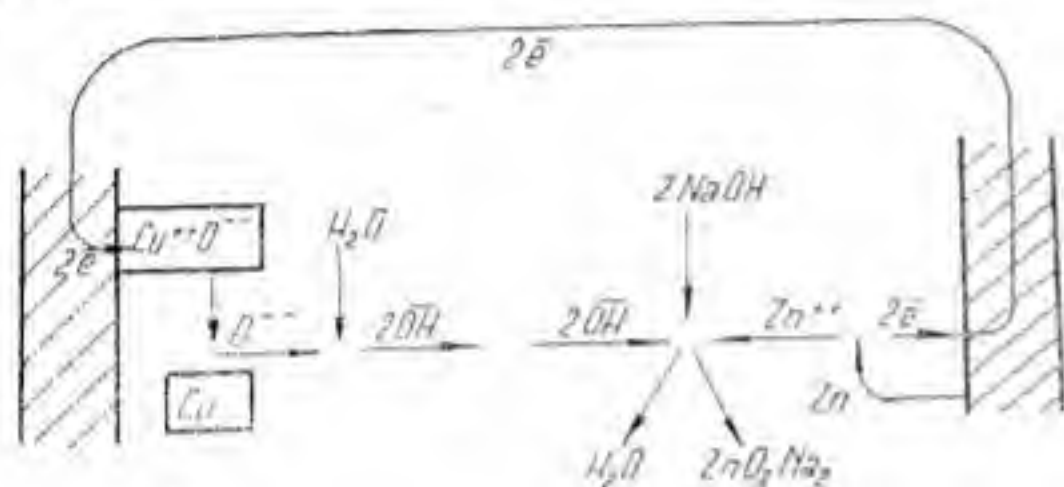
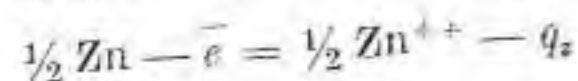
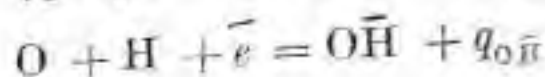
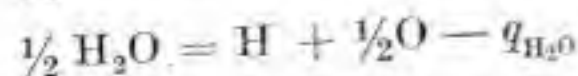
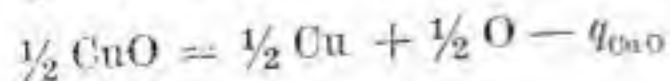


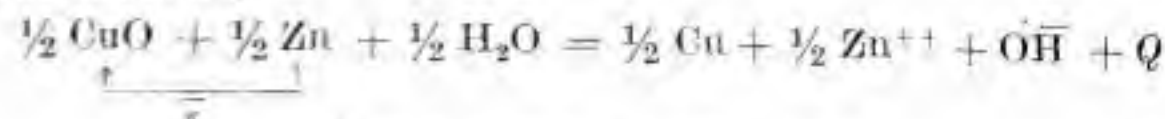
Fig. 29

**160.** S-a observat, empiric, că pentru buna funcționare a pilei trebuie acoperit stratul de oxid cu un strat foarte subțire și poros de cupru metalic, obținut prin frecarea suprafeței oxidului cu praf de zinc — întocmai cum am procedat în cazul pilei cu  $\text{AgCl}$ , placa de cupru servind numai ca suport al oxidului, iar curentul trecând prin acel strat subțire de cupru. În figura 29, partea hașurată de la catod reprezintă acest strat subțire de cupru poros.

**161.** F.e.m. a pilei poate fi egalată numeric cu căldura de reacție care se găsește după cum urmează:



prin adunare,



$$Q = q_{\text{OH}} - q_{\text{CuO}} - q_{\text{H}_2\text{O}} - q_z$$

reacția constă, esențial, din trecerea electronului de pe  $\frac{1}{2} \text{Zn}$  pe  $\frac{1}{2} \text{CuO}$ .

$q_{\text{OH}}$ , căldura de formare a ionului  $\text{OH}^- = 54,5$  kcal/echivalent gram

$-q_z$ , căldura de ionizare a zincului  $= \frac{17,5}{72,0}$  kcal/echivalent gram

$q_{\text{CuO}}$ , căldura de formare a  $\text{CuO} = 18,8$  kcal/echivalent gram

$q_{\text{H}_2\text{O}}$ , căldura de formare a apei  $= \frac{34,5}{53,3}$  kcal/echivalent gram

$Q$ , căldura totală a reacției  $72,0 - 53,3 = 18,7$  kcal/echivalent gram de unde

$$Q = E = \frac{18,7 \cdot 4170}{96500} = 0,81 \text{ joule/coulomb (sau volți)}$$

Aceasta ar fi, aproximativ, f.e.m. a pilei — fără a ține seama de schimbul de căldură cu mediul ambiant, și fără a ține seama de formarea zincatului de sodiu, adică de reacția



de căldură necunoscută, dar pozitivă,  $q$ .

Din punctul de vedere al potențialului anodic, această reacție făcând să dispară ionii de  $\text{Zn}^{++}$  scade potențialul anodic, măriind f.e.m. a pilei.

## PILA CU OXID DE MANGAN (LECLANCHÉ)

**162.** Pila Leclanché are catodul de cărbune și anodul de zinc. Catodul este înconjurat de un strat gros de grăunte de bioxid de mangan amestecate cu praf de grafit și negru de fum.

Bioxidul de mangan are drept scop să împiedice polarizarea pilei, adică să împiedice apariția hidrogenului.

Bioxidul, ca și celelalte substanțe oxidante folosite în același scop, poartă numele de *depolarizant*; nume impropriu pentru că bioxidul împiedică apariția hidrogenului (fig. 30), dar nu distruge hidrogenul după apariția lui.



Numele tradițional de depolarizant, traduce vechea părere — și o menține deseori — că polarizarea constă în apariția la suprafața catodului a unui strat gazos de hidrogen, care mărește treptat rezistența interioară, explicând prin aceasta scăderea curentului și scăderea aparentă a f.e.m.

**163.** *Forța electromotoare a pilei derivă din fenomenele ce se petrec la electrozi.*

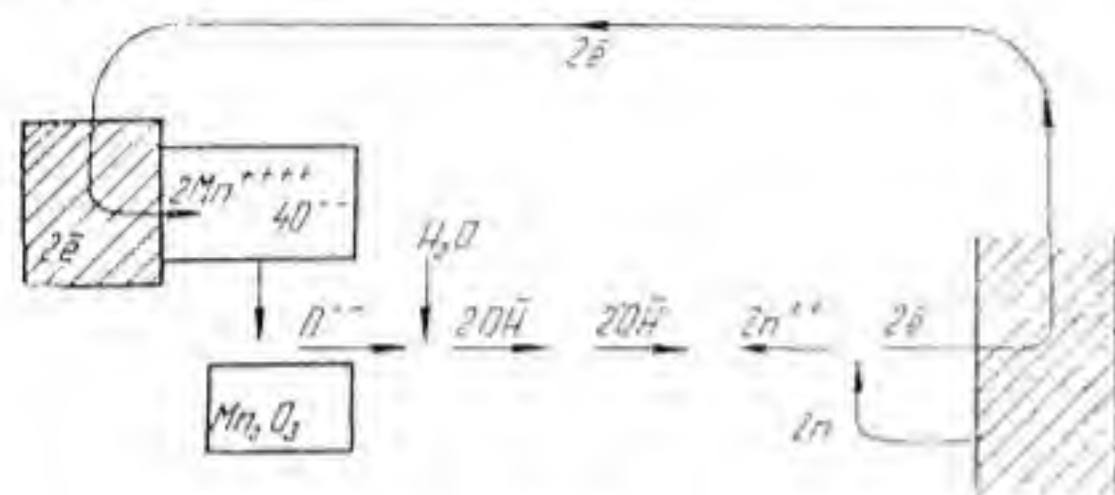


Fig. 30

Fenomenele de la catod sînt explicate, în tratatele de specialitate, ca și pentru pilele cu AgCl și CuO, prin solubilitatea, deși foarte mică, a bioxidului  $\text{MnO}_2$ . Această explicație este inadmisibilă pentru motivele arătate la pila cu oxid de cupru.

De altfel nu se găsește  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dizolvat, în lichidul unei pile uzate, cum ar trebui să se găsească dacă reacția  $2 \text{MnO}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  s-ar petrece în soluție.

**164.** Realitatea, ca și în cazul pilelor precedente, este atacul direct al cristalului de  $\text{MnO}_2$  de către electroni. Electronii trec din catodul de cărbune în praful de grafit și de aici în  $\text{MnO}_2$ , cu care se găsește în contact intim, reduce valența manganului de la tetravalent la trivalent și eliberează ionul  $\text{O}^{--}$

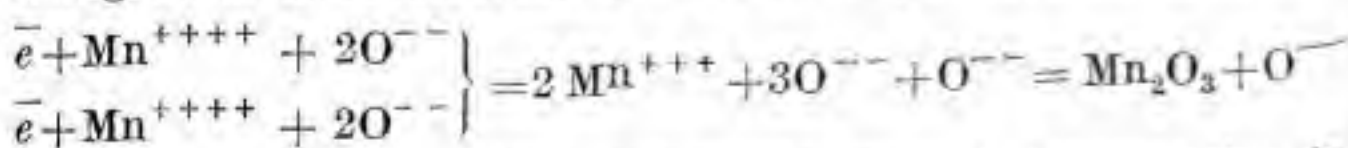
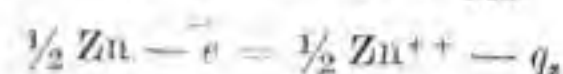
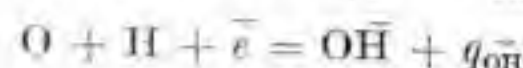
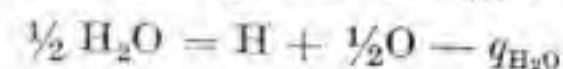
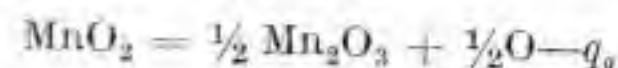
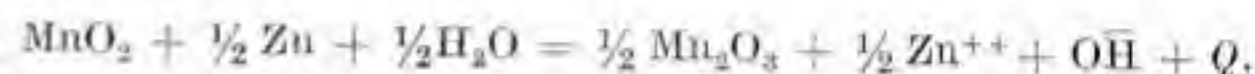


Figura 30 reprezintă schematic mersul fenomenelor în pilă. Partea hașurată la catod reprezintă particula de grafit cu care cristalul de bioxid se găsește în contact.

**165.** Valoarea f.e.m., lăsînd la o parte schimbul de căldură cu mediul ambiant, poate fi aflată din căldura reacțiilor ce se petrec în pilă, după cum urmează



prin adunare,



$$\text{cu } Q = -q_o - q_{\text{H}_2\text{O}} + q_{\text{OH}} - q_z = 13,4 - 34,5 + 54,5 + 17,5 = 24,1 \text{ kcal}$$

$$\text{sau, } Q = E = \frac{244170}{96500} = 1,04 \text{ joule/coulomb (sau volți).}$$

Diferența prea mare pînă la valoarea experimentală de 1,5 V este explicabilă prin imprecizia unora din valorile căldurilor  $q$ , precum și prin prezența oxigenului din aer în masa depolarizantă.

#### AUTODESCĂRCAREA

**166.** Pilele cu bioxid de mangan, în special pilele zise uscate, se autodescărcă.

S-a atribuit, uneori, autodescărcarea, prezenței fierului în bioxidul de mangan, care ar provoca pile și scurtcircuite locale, conducînd la uzarea bioxidului.

Nu se vede însă care ar fi structura acestor pile locale, și rolul fierului în stare de oxid,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Este mult mai plauzibilă presupunerea că bioxidul este redus de grafitul și negrul de fum cu care se găsește în contact



și că rapiditatea autodescărcării este determinată și de ușurința în care se oxidează grafitul folosit.

## CAPITOLUL XV

PILE ELECTRICE ÎMPRUMUTÎND, EXCLUSIV  
ȘI INDEFINIT ENERGIA LOR DIN CĂLDURA  
MEDIULUI AMBIANT (PILE K)

167. Toate aceste pile — denumite pile K — din care am realizat și experimentat un mare număr de exemplare, unele din ele găsindu-se și astăzi în laboratorul nostru, au electrozi de metale inatacabile ca: platina platinată neagră (Pt—Pt), platină platinată cenușie (trecută prin flacără), platină lucie, aur platinat, aur, sau de grafit.

Electrolitul *unic* fiind, apa distilată, soluții de acid sulfuric, acid sulfuric pur, conținutul în soluție oxigen sub diferite presiuni sau hidrogen sub foarte mică presiune.

## CARACTERISTICILE PILELOR K

168. Caracteristicile generale ale pilelor K sînt următoarele:

a) Forțele electromotoare,  $E$ , sînt cuprinse între 0,060 și 0,350 V, la temperatura și lumina difuză obișnuită a laboratorului.

b) Lipsa de reacție chimică între electrolit și electrozi, sau în interiorul electrolitului, *aceste pile folosind exclusiv unicul izvor de căldură al mediului ambiant de temperatură constantă.*

c) Pusă pe o rezistență  $R$ , pila K produce curentul inițial,  $\frac{E}{R}$  dar pila se polarizează și curentul scade repede, cu atât

mai repede cu cît  $R$  este mai mic, ajungînd în scurt timp la o valoare neînsemnată împreună cu f.e.m.  $E$ .

d) Dacă însă curentul este întrerupt și pila lăsată în repaus, pila se regenerează, f.e.m. începe imediat să crească, revenind după cîtva timp exact la valoarea inițială.

Dacă înainte ca f.e.m. să se anuleze, curentul este întrerupt, depolarizarea împreună cu f.e.m. crește cu atât mai repede cu cît polarizarea a fost mai adîncă, cu cît f.e.m. ajunsese la o valoare mai mică.

e) Energia pe care o pilă K o poate produce în mod continuu, fără întrerupere, este neînsemnată ca și curentul și tensiunea la borne.

Dacă însă perioade de lucru, de scurtă durată, sînt urmate de perioade de repaus mai lungi, pila K poate produce o energie capabilă să acționeze un mic motor oscilant, după cum se va vedea mai departe. Pentru aceasta, pila trebuie să lucreze între 2 f.e.m.  $E_1 > E_2$  scăzute față de  $E$ , astfel ca revenirea de la  $E_2$  la  $E_1$  să fie cît mai rapidă.

f) Spre deosebire de pilele în care anodul este atacat de electrolit, cum sînt pilele Volta, Bunsen, Leclanché etc., pilele K sînt perfect reversibile pentru curenți mici, în sensul următor:

Să aplicăm la bornele pilei o f.e.m. potențiometrică  $E'$  egală și de sens contrar cu  $E$ , astfel ca curentul  $i$  străbătînd pila, să fie nul. Dacă apoi variem pe  $E'$  cu cantități egale și de sens contrar,  $\pm \Delta E'$ , observăm că, curenții care străbat pila sînt de asemenea egali și de sens contrar  $\pm \Delta i$ .

g) Dar o caracteristică specifică a pilelor K este valoarea coeficientului de temperatură al acestor pile.

În cunoscuta relație termodinamică, Gibbs-Helmholtz

$$E = Q + T \frac{dE}{dT}$$

coeficientul de temperatură  $\frac{dE}{dT}$  este în general foarte mic în pilele chimice (principiul lui Berthelot § 33), în pila Daniell spre exemplu acest coeficient este 0,034 mV/grad.

În pilele de concentrație obișnuite — unde  $Q = 0$ , coeficientul de temperatură este

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E}{T}$$



CARACTERISTICILE PILEI  $K_2$ 

**172.** Caracteristicile pilei  $K_2$  sînt aceleași generale ale tuturor pilelor  $K$ , și pe care le completăm aici.

a) Dacă se pune în scurtcircuit elementul  $1-4$ , timp de șase zile, se constată că în tot acest timp, f.e.m. a elementelor  $1-2$ ,  $1-3$ , rămîn neschimbate; aceasta înseamnă că în elementul  $1-4$ , s-a polarizat numai aurul cu oxigenul degajat la acest electrod, platina platinată nepolarizîndu-se.

Curentul în  $1-4$ , după șase zile de scurtcircuit, este de  $2 \cdot 10^{-8}$  A.

Deschizîndu-se circuitul  $1-4$ , f.e.m. a elementului începe imediat să crească; în șapte zile ajunge la 260 mV, iar după alte șapte zile ajunge la 308 mV.

b) Dacă elementul  $1-4$ , de f.e.m. inițială 322 mV, este pus pe  $10^5$  ohm, tensiunea la borne variază în modul următor:

timp	5 s	1 min	5 min	10 min	30 min
mV	280	215	95	60	33

deschizîndu-se circuitul, f.e.m. începe îndată să crească

timp	1 min	10 min	70 min	24 ore	72 ore	168 ore (7 zile)
mV	40	58	112	210	280	301

În tot acest timp f.e.m. ale elementelor  $1-2$ ,  $1-3$ , rămîn neschimbate; electrodul 1 de platina platinată nu s-a polarizat.

c) Energia produsă de pilă în mod continuu este neînsemnată, dacă însă perioade de lucru scurte sînt urmate de perioade de repaus suficiente, energia produsă de pilă poate deveni apreciabilă. În timpul perioadei de lucru, f.e.m. scade puțin, pila se polarizează, iar în perioada de repaus, f.e.m. revine la valoarea inițială, pila se autoregenerează.

Viteza de regenerare a pilei este cu atît mai mare cu cît polarizarea a fost mai adîncă.

De aceea, pentru a obține o energie mai mare, pila de f.e.m. normală  $E$ , trebuie să lucreze între două f.e.m.  $E_1 > E_2$ , cu  $E_1 < E$ .

Spre exemplu: pentru a avea o suprafață anodică mai mare, electrozii 2, 3, 4 sînt legați împreună, f.e.m. reducîndu-se

prin această operație la 239 mV, iar pila astfel formată este polarizată la 150 mV.

Se pune apoi pila pe  $10^5$  ohm, producînd curentul de  $0,15 \cdot 10^{-5}$  A, timp de 1,5 secunde, apoi curentul este întrerupt pila fiind lăsată în repaus 20 de secunde, apoi iar pe  $10^5$  ohm, și așa mai departe, perioada de lucru fiind de cîte 1,5 secunde iar de repaus de 20 de secunde.

Cu modul acesta, f.e.m. de 150 mV a pilei scade puțin în timpul fiecărei perioade de lucru de 1,5 secunde, dar revine la 150 mV după fiecare perioadă de repaus.

Energia produsă de pilă la fiecare  $1,5 + 19,0 = 20,5$  secunde este suficientă pentru a întreține *automat* mișcarea unui mic motor oscilant, după cum se va vedea mai departe.

## ORIGINEA FORȚEI ELECTROMOTOARE ȘI A ENERGIEI

**173.** Care este cauza producerii f.e.m. și a energiei în pila  $K_2$ ?

Această cauză nu poate fi decît:

Sau o reacție chimică analogă cu aceea din pila Volta, unde anodul de zinc este atacat de electrolit (acidul sulfuric), formîndu-se ioni  $Zn^{++}$ ,

Sau pila este pilă de concentrație cu oxigen.

Dar o reacție chimică nu poate exista în pila  $K_2$ , pentru că:

a) Apa și chiar acidul sulfuric pur, nu atacă nici aurul nici platina.

b) Dacă în pila  $K_2$  se înlocuiește oxigenul dizolvat, prin hidrogen sub aceeași mică presiune de circa 1/1000 at, se obține pila  $K_3$  (descrișă mai departe) de 0,16 V f.e.m., dar în care polul pozitiv este electrodul de aur.

Deci, dacă ar exista un atac al electrozilor, nu se înțelege pentru ce în cazul pilei  $K_2$  aurul constituind electrodul negativ ar fi atacat de electrolit, iar în cazul pilei  $K_3$  ar fi atacată platina constituind de data aceasta electrodul negativ?

c) Dacă atacul s-ar produce asupra anodului de aur al pilei  $K_2$  acest anod nu s-ar polariza astfel după cum, în cazul pilei volta, nu se polarizează zincul; în pila  $K_2$  se observă, din contră, că aurul se polarizează îndată ce pila începe să producă curent.

d) Dacă se formează pila

Au — NO<sub>3</sub>H foarte concentrat (42° B<sup>e</sup>) — Pt. Pt se constată că, după câteva zile, f.e.m. a pilei este de 3 mV, *aurul fiind pozitiv*. Se mai constată că pila nu se polarizează în timpul când funcționează.

Aceasta se explică prin faptul că aurul luciu nu este atacat de acidul azotic (sau este atacat relativ puțin), pe când platina platinată, care este în realitate pulbere foarte fină de platina, este atacată de acest acid, electrodul de platina jucând rolul zincului din pilele folosind acest metal ca anod.

Pila este deci impolarizabilă, pentru că anodul de platina se dizolvă, iar la catod, aurul este înconjurat de acid azotic, puternic depolarizant.

Din cele ce preced rezultă că, dacă în pila K<sub>2</sub>, platina platinată ar fi atacată de apă, ar deveni negativă, iar nu pozitivă așa cum este în realitate.

e) Spre deosebire de pila Volta, pila K<sub>2</sub> este perfect reversibilă, în sensul arătat la § 168, f.

f) Coeficienții de temperatură *măsurati*, ale celor trei elemente 1 — 2, 1 — 3, 1 — 4, ale pilei K<sub>2</sub>, sînt respectiv (cap. XXI § 288):

$$1,2 \frac{\text{mV}}{\text{grad}}; \quad 1,6 \frac{\text{mV}}{\text{grad}}; \quad 2,4 \frac{\text{mV}}{\text{grad}}$$

Înlocuind în formula termodinamică, Gibbs-Helmholtz,

$$Q = E - T \frac{dE}{dT}$$

pe  $E$  și  $\frac{dE}{dT}$ , cu valorile lor experimentale, iar pe  $T$  cu valoarea medie a temperaturii absolute, între 20° și 46°,  $T = 273 + 33$  obținem pentru căldurile ce s-ar dezvolta, în cele trei elemente ale pilei K<sub>2</sub>, dacă ar exista o reacție chimică,

$$Q_{1,2} = 235 - 306 \cdot 1,2 = -130 = -0,13 \text{ joule/coulomb}$$

$$Q_{1,3} = 278 - 306 \cdot 1,6 = -211 = -0,21 \text{ "}$$

$$Q_{1,4} = 325 - 306 \cdot 2,4 = -409 = -0,41 \text{ "}$$

Aceste valori *negative* (reacție endotermică), inadmisibile, dovedesc lipsa reacției chimice în cele trei elemente ale pilei K<sub>2</sub>.

g) În timpul celor 15 ani de funcționare pila a fost de multe ori pusă în scurtcircuit îndelungat, sau pusă pe rezistențe rela-

tiv unei, dar nu s-a observat nici o alterare a suprafeței electrozilor.

Am insistat asupra lipsei de reacție chimică, deoarece singurul argument ce se poate aduce în favoarea existenței unei reacții chimice este următorul:

*Dacă nu ar exista o reacție chimică în pila K<sub>2</sub>, al II-lea principiu al termodinamicii ar fi contrazis, deci o asemenea reacție trebuie să existe.*

174. În realitate pila K<sub>2</sub> este o pilă de concentrație cu oxigen. Se știe că platina platinată adsorbe la suprafața sa o concentrație de oxigen, [O<sub>2</sub>]<sub>Pt</sub>, mai mare ca aceea adsorbită de aur, [O<sub>2</sub>]<sub>Au</sub>.

f.e.m. clasică a acestei pile este

$$E = \frac{RT}{4} \ln \frac{[\text{O}_2]_{\text{Pt}}}{[\text{O}_2]_{\text{Au}}} \quad (c)$$

Am văzut (§ 98—111) că f.e.m. experimentală a unei pile de concentrație cu oxigen este de 6,3 ori mai mare.

$$E = 6,3 \frac{RT}{4} \ln \frac{[\text{O}_2]_{\text{Pt}}}{[\text{O}_2]_{\text{Au}}} \quad (d)$$

#### INTERVENȚIA DIFUZIUNII COMPENSATE

175. Este încă o obiecție ce se poate face, cu drept cuvînt celor două formule de mai sus, obiecție care m-a făcut multă vreme să nu public observațiile făcute cu pilele K și interpretarea rezultatelor experimentale obținute cu aceste pile. Obiecția este următoarea:

După cum s-a văzut suprafețele electrozilor, Pt.Pt și aur, sînt acoperite cu pături subțiri 2 și 4, în care concentrația oxigenului este mai mare decît în restul electrolitului 3 (fig. 33).

Aceste pături 2 și 4 sînt medii *nemiscibile* cu mediul 3 și cu metalele 1 și 5.

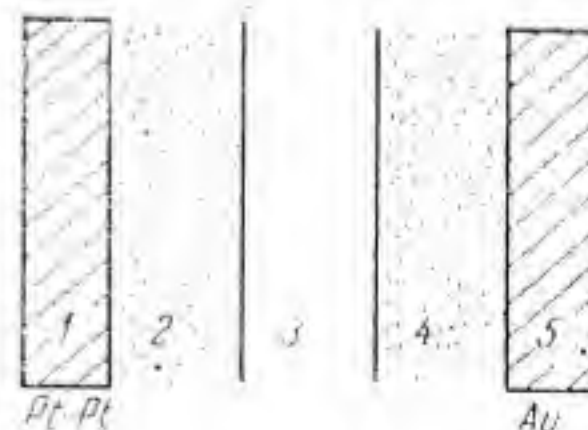


Fig. 33



F.e.m. a pilei este suma diferenței de potențial de contact între aceste medii

$$E = RT \left[ \ln \frac{[\bar{e}]_1}{[\bar{e}]_2} + \ln \frac{[\bar{e}]_2}{[\bar{e}]_3} + \ln \frac{[\bar{e}]_3}{[\bar{e}]_4} + \ln \frac{[\bar{e}]_4}{[\bar{e}]_5} \right].$$

Dar în metale concentrațiile electronilor sînt aceleași  $[\bar{e}]_1 = [\bar{e}]_5$ , deci  $E = 0$ .

Am pus cîtva timp pentru a observa că între 2 — 3 și între 3 — 4, trebuie să se producă *difuziunea compensată*, în totul analogă cu *difuziunea compensată* între metal și electrolit.

Să considerăm, în adevăr, suprafața de separație între mediile 2 și 3, în care concentrațiile electronilor sînt  $[\bar{e}]_2 < [\bar{e}]_3$ , care dacă ar fi singure ar produce diferența de potențial

$$V_{2,3} = TR \ln \frac{[\bar{e}]_3}{[\bar{e}]_2}.$$

Dar în ambele medii vecine 2 și 3 există corpusculi  $H^+$  și  $OH^-$ , de aceleași concentrații  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ , care dacă ar fi singure ar da o diferență de potențial nulă între cele două medii.

Potențialul real între cele două medii este cuprins între  $V_{2,3}$  și zero, el se stabilește prin difuziunea compensată a celor trei corpusculi  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $\bar{e}$ , care modifică concentrațiile lor de o parte și de alta a suprafeței de contact — după cum s-a văzut la § 20, astfel ca diferența de potențial datorită acestor trei corpusculi să fie aceeași,  $V$

$$V = RT \ln \frac{[\bar{e}]_3 - a}{[\bar{e}]_2 + a} = RT \ln \frac{[H^+] + b}{[H^+] - b} = RT \ln \frac{[OH^-] + c}{[OH^-] - c}$$

$$\text{cu } a = b + c$$

aceste 3 ecuații determină pe  $a$ ,  $b$  și  $c$ .

**176.** În figura 34, sînt reprezentate schematic fluxurile permanente ale electronilor  $\bar{e}$  de o parte și ale ionilor  $H^+$ ,  $OH^-$  de alta, compensate prin fluxurile atomilor neutri  $H_2$  și  $O_2$ , precum și asocierile și disocierile ce au loc în permanență între toți acești corpusculi (vezi și fig. 3, 4 și 5).

Avînd în vedere că  $[H^+]$  și  $[OH^-]$  din electrolit (apă) sînt mult mai mari ca  $[\bar{e}]_2$ ,  $[\bar{e}]_3$ ,  $V$  este mult mai aproape de zero decît de  $RT \ln \frac{[\bar{e}]_3}{[\bar{e}]_2}$ ; asemenea și  $V_{3,4}$  este vecin de zero.

Rezultă de aici că f.e.m. a pilei este aproape de valoarea (c) sau (d).

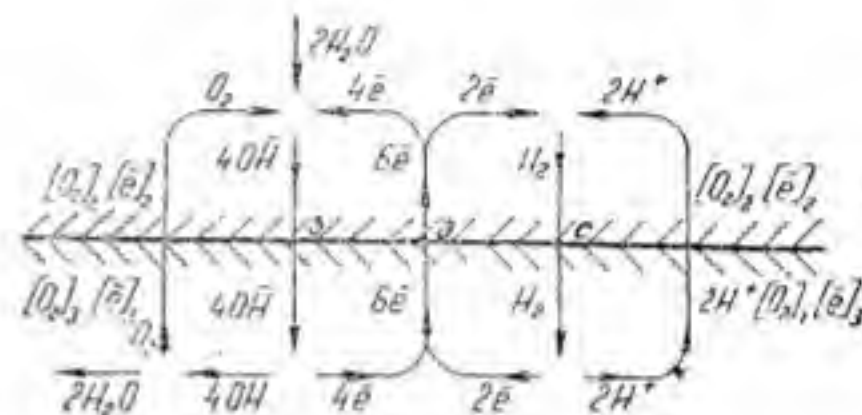


Fig. 34

Numai în modul acesta, prin difuziunea compensată, se explică teoretic posibilitatea constatată experimental, pentru pila  $K_2$  și similare, de a folosi un singur izvor de căldură de temperatură constantă.

#### FUNCȚIONAREA PILEI $K_2$ (ELEMENTUL 1-4)

**177.** În interiorul pilei, curentul este transportat de ionii  $H^+$  și  $OH^-$ , potrivit reacțiilor ce se petrec la electrozi și reprezentate în figura 35.

În timpul trecerii a 8 coulombi,  $2O_2$  dispar la catod, micșorînd concentrația oxigenului și deci mărînd pe a electronilor, iar la anod, invers, apar  $2O_2$  mărînd concentrația oxigenului și micșorînd pe a electronilor.

Dar după cum s-a spus, atracțiile deosebite ale platinei și aurului pentru oxigen, precum și difuziunea acestui gaz, de la anod spre catod (fig. 35), restabilesc concentrațiile oxigenului și electronilor la electrozi. Pentru aceasta este nevoie de un repaus al pilei proporționat cu timpul ei de activitate.

Rezultă din această analiză că, în timpul trecerii curentului prin pilă, nu se produce electroliza apei. Acest fenomen este în totul analog cu acela descris la § 298—300.

Modul de funcționare al pilei  $K_2$  nu se deosebește de modul de funcționare al pilei obișnuite de concentrație cu oxigen,

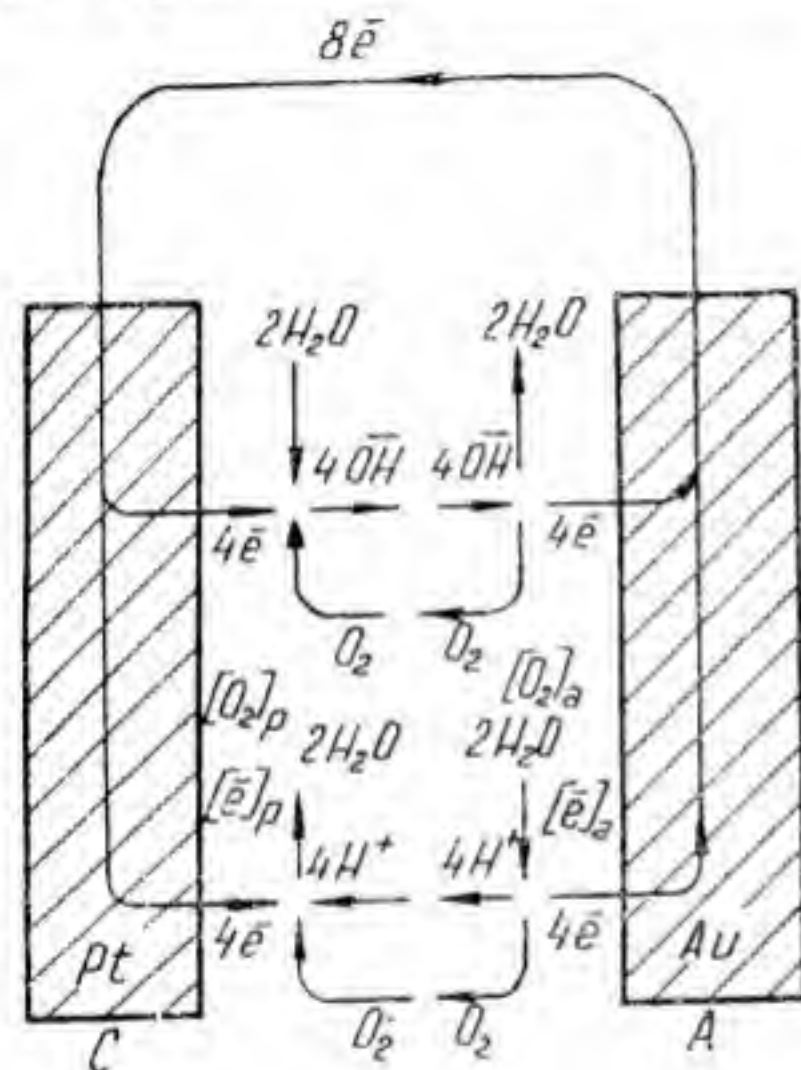


Fig. 35

descriș la § 98, decât prin aceea că în cazul acesteia din urmă concentrațiile de oxigen la electrozi sfârșesc prin a se egala și f.e.m. prin a se anula, pe cînd în cazul pilei  $K_2$ , concentrațiile se refac automat după cum s-a arătat mai sus.

### PILA $K_2$

**178.** Pila  $K_2$  prezintă un interes deosebit, fiind construită recent (1956), în vederea acționării permanente a unui micro-motor. Vom arăta și explica detaliat, proprietățile pilei, cu

riscul de a repeta uneori, ceea ce s-a spus în paragrafele precedente sau următoare, relativ la pilele K similare.

Pila  $K_2$  este conținută (fig. 36) într-un tub de sticlă de 7 cm diametru și 25 cm înălțime.

Electrodul pozitiv este format dintr-o panglică de aur pur platinat, de 2 m lungime, 6 mm lățime și 0,04 mm grosime, înfășurată pe un suport de sticlă.

De o parte și de alta a electrodului pozitiv, se găsesc doi electrozi identici ca formă cu electrodul pozitiv, panglicile de câte 2 m fiind de aur pur, cu suprafața lucie astfel cum au ieșit din laminor. Acești electrozi legați în paralel formează electrodul negativ al pilei.

Electrolitul este acidul sulfuric pur, care nu atacă nici aurul nici platina.

Tubul conținând pila este astupat cu un capac parafinat, pentru a feri electrolitul de vapori și pulberile din aer.

Platinarea electrodului pozitiv s-a făcut în modul următor:

După montarea electrozilor, se umple tubul cu o soluție de clorură de platină (1%), se leagă electrozii la poli unei baterii de 6 V, printr-o rezistență reglabilă, și se trece un curent de 260 mA timp de 15 minute, apoi un curent de 520 mA timp de 30 de minute.

Procedeu acestuia de platinare s-a dovedit greșit, pentru că prin electroliza clorurii de platină, clorul degajat la anod a alterat suprafața electrodului de aur făcînd-o grăunțoasă. Această stare a suprafeței elec-

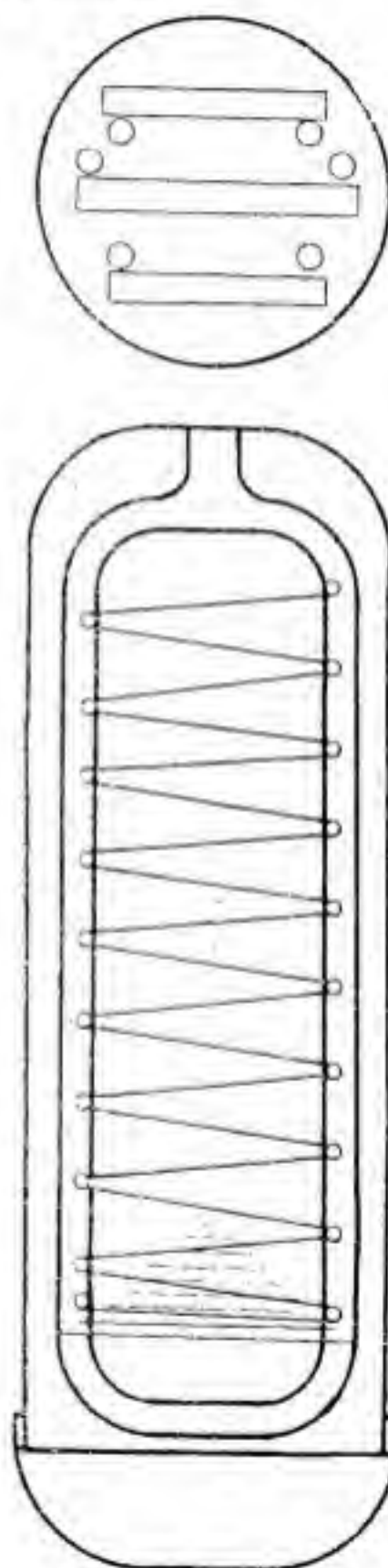


Fig. 36



trodului de aur micșorează f.e.m. a pilei, prin acumularea oxigenului la suprafața grăunțoasă a aurului și în același timp, împiedică regenerarea rapidă a pilei, după ce, în urma producerii curentului, pila s-a polarizat.

Am fost deci obligați a reconstrui pila, trimițând panglica de aur la retopire și laminare, pentru a obține o suprafață lucie a electrodului de aur. S-a păstrat însă electrodul de aur platinat.

Această neplăcută împrejurare, a întârziat mult experiențele, în schimb însă, după cum se va vedea mai departe, aduce o dovadă neprevăzută în favoarea lipsei de reacție chimică, în timpul funcționării pilei  $K_2$ .

Pila refăcută are o f.e.m. de circa 350 mV.

*Această pilă este o pilă de concentrație cu oxigen.* Oxigenul din aer dizolvat în electrolit este adsorbit de suprafețele electrozilor, mult mai mult de către pătura de platină neagră, care acoperă electrodul pozitiv (catod), decît de suprafața aurului formînd electrodul negativ (anod).

Ca orice pilă de concentrație, pila  $K_2$ , în timpul funcționării ei, împrumută toată energia sa, din căldura mediului ambiant de temperatură constantă, după cum se va dovedi mai departe.

Într-o pilă de concentrație cu oxigen obișnuită, cînd pila debitează un coulomb, un echivalent electrochimic de oxigen dispare la catod, unde concentrația oxigenului este mai mare, și un echivalent apare la anod, de concentrație mai mică; concentrațiile la electrozi tind să se egaleze, f.e.m. a pilei scade, iar cînd concentrațiile oxigenului la electrozi devin egale, f.e.m. a pilei se anulează.

Dar chiar în repaus, f.e.m. a pilei de concentrație obișnuită sfîrșește prin a se anula, prin difuzarea gazului de la un electrod la altul, care difuziune egalizează concentrațiile la electrozi.

În repaus, la temperatură constantă, pila  $K_2$  își păstrează, firește, indefinit f.e.m. invariabilă.

Cînd pila  $K_2$  debitează, concentrațiile de oxigen la electrozi tind de asemenea să se egaleze prin același proces, ca la pila de concentrație obișnuită; f.e.m. scade repede, pila se polarizează, ca și în cazul precedent; dar dacă pila  $K_2$  este lăsată în repaus, concentrațiile la electrozi se reface automat și f.e.m. recapătă valoarea primitivă.

Este astfel posibil ca pila — deși extrem de polarizabilă — să producă o putere apreciabilă, suficientă pentru acționarea indefinită sau intermitentă, a unui micromotor (§ 195).

În acest scop pila, de f.e.m. în repaus  $E$ , este făcută să funcționeze între două valori  $E_1, E_2$ , ale f.e.m. ( $E > E_1 > E_2$ ). În urmă, pila este lăsată suficient în repaus, pentru ca f.e.m. să revină de la  $E_2$  la  $E_1$  și așa mai departe, alternînd o scurtă perioadă de lucru, în care f.e.m. scade de la  $E_1$  la  $E_2$ , cu o perioadă mai lungă de repaus în care f.e.m. revine de la  $E_2$  la  $E_1$ . Energia produsă în perioada de lucru este proporțională cu  $E_1 - E_2$ , iar perioada de repaus este cu atît mai redusă, cu cît diferența  $E_1 - E_2$  este mai mare. Valorile  $E_1, E_2$ , trebuie alese astfel încît puterea medie produsă de pilă să fie cît mai vecină de maximum. Această observație a fost folosită, după cum se va vedea mai jos, pentru construirea micromotorului acționat de pilă.

Puterea produsă de pilă este proporțională cu suprafața electrozilor; acesta este motivul pentru care suprafața electrozilor pilei  $K_2$  este relativ mare.

#### LIPSA DE REACȚIE CHIMICĂ ÎN PILA $K_2$

179. În prezenta lucrare, pila  $K_2$  este înfățișată, după cum s-a văzut, ca o pilă care își împrumută exclusiv și indefinit energia din căldura mediului ambiant de temperatură constantă.

Dar principiul al II-lea al termodinamicii exclude existența unei mașini, de orice fel, producătoare continuă de energie, care ar folosi un singur izvor de căldură de temperatură constantă.

Cei ce cred în valabilitatea absolută a principiului al II-lea, adică ovasiunanimitatea fizicienilor de ieri și de azi, ar conchide așadar, afirmînd, fără vreo cercetare:

*Din momentul în care principiul al II-lea nu poate fi înfrînt, trebuie neapărat să se producă o reacție chimică între electrolitul și electrozii pilei, datorită căreia să ia naștere f.e.m. și să se compenseze energia produsă de pilă.*

Această afirmație ar trebui sprijinită de precizarea reacției care ar avea loc în pilă și de modul în care această reacție determină proprietățile pilei, în special apariția f.e.m. În lipsa acestei precizări, ne propunem să arătăm, în cele ce urmează, motivele

pentru care, în pila  $K'_2$  nu poate avea loc o reacție chimică, cauză a energiei debitată de pilă.

Vom arăta în primul rând, că pila  $K'_2$  este reversibilă.

#### VERIFICAREA REVERSIBILITĂȚII PILEI $K'_2$

**180.** Pentru a verifica reversibilitatea pilei, și având în vedere importanța acestei verificări, pentru determinarea caracterului pilei  $K'_2$  și în general al tuturor pilelor  $K$ , care își impru-

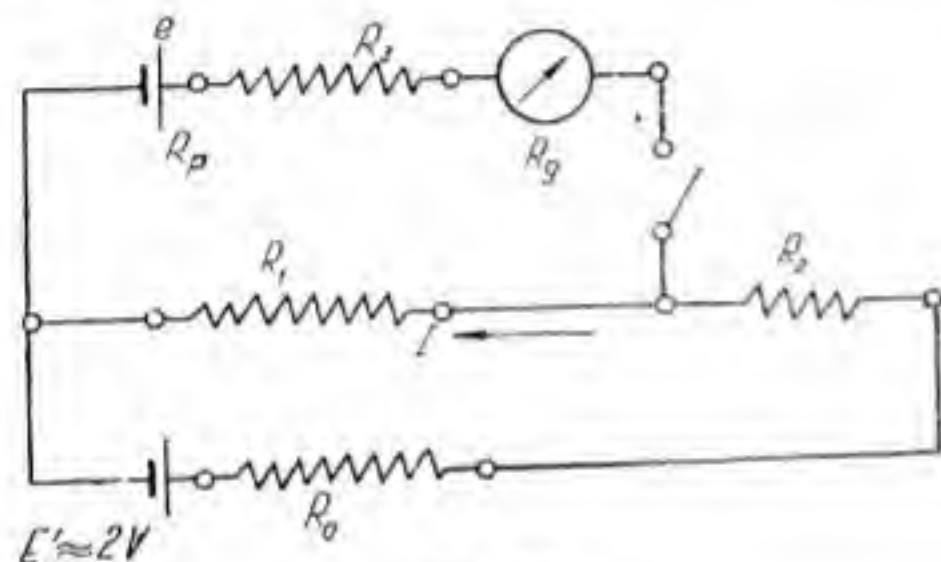


Fig. 37

mută energia din căldura mediului ambiant, s-au făcut mai multe serii de experiențe, toate concordante, variind condițiile experimentale, și sfârșind cu experiențele relatate în cele ce urmează, care mi s-au părut mai reprezentative.

În vederea reproducerii acestor experiențe se dau toate detaliile experimentale, detalii care în alte împrejurări ar fi fost de prisos.

În esență, o experiență, de verificare a reversibilității pilei  $K'_2$ , constă în a face să treacă prin pilă o anumită cantitate de electricitate  $Q$ , într-un sens, apoi făcând să treacă aceeași cantitate  $Q$ , în sens contrar, se constată că pila revine exact la starea inițială. Se repetă, în continuare, de mai multe ori aceeași operație constatând rezultate identice.

Dispozitivul experimental (fig. 37) este montajul potențiometric bine cunoscut;  $R_0$ ;  $R_1$ ;  $R_2$ ;  $R_3$  sînt rezistențe în

cutii de rezistență;  $R_1 + R_2 = 11110 \Omega$ ;  $R_1 + R_2 + R_0 \approx 20\,000 \Omega$ ;  $R_p$  = rezistența pilei;  $R_g = 280 \Omega$  este rezistența galvanometrului;  $R_3 = 500 \Omega$ ;  $e$  = f.e.m. a pilei  $K'_2$ ;  $E' = 2V$  este f.e.m. a pilei alimentînd potențiometrul;  $I = 1 \text{ mA}$ .

Galvanometrul este cehoslovac, cu citire directă; sensibilitatea  $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ , pentru deplasarea cu o diviziune a spotului. Galvanometrul amortit ajunge la echilibru într-o mică fracție de secundă.

#### EXPERIENȚELE

**181.** F.e.m. a pilei  $K'_2$  fiind în repaus,  $E = 344 \text{ mV}$ , se echilibrează f.e.m.  $E$  cu tensiunea potențiometrică  $V$ , între punctele  $A$ ,  $B$ , corespunzînd la,  $R_1 = 344 \Omega$ ,  $V = R \cdot I = 344 \text{ mV}$ .

Se trece brusc, fișa de  $2 \Omega$  din  $R_1$  în  $R_2$ ,  $R_1$  devine  $346 \Omega$ , iar  $V = 346 \text{ mV}$ .

Sub diferența de potențial  $V - E = 2 \text{ mV}$ , ia naștere curentul

$$i = \frac{2\,000}{R} \text{ mA}$$

cu  $R = R_p + R_3 + R_g = R_p + 500 + 280 = R_p + 780 \Omega$ ; curentul  $i$ , străbătînd pila și galvanometrul, produce o elongație a spotului,  $\delta = 86$  diviziuni, corespunzînd la

$$i = 86 \cdot 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ A} = 1,46 \mu\text{A}.$$

Introducînd pe  $i$  în relația de mai sus obținem

$$R = \frac{2\,000}{1,46} = 1\,370 \Omega;$$

obținem deci pentru rezistența *aproximativă* a pilei

$$R_p = 1\,370 - 780 = 590 \Omega.$$

Îndată după elongația de 86 diviziuni, deviația scade repede ajungînd după 20 minute la 2 diviziuni, corespunzînd la un curent neînsemnat de  $0,034 \mu\text{A}$  (curent zis restant); în acest moment se trece brusc fișa de  $2 \Omega$ , din  $R_2$  în  $R_1$ ,  $R_1$  revenind la  $344 \Omega$ , iar  $V$  la  $344 \text{ mV}$ , deci curentul  $i$  schimbă de sens producînd o elongație  $\delta = 84$  diviziuni corespunzînd la



$i = 84.1, 7.10^{-8} \text{ A} = 1,43 \mu \text{ A}$ , în urmă deviația  $\delta$  scade repede potrivit tabloului nr. 4.

Tabloul nr. 4

$t$	$\delta$	$i$ $\mu\text{A}$	$e$ $\text{mV}$	$e-344$ $\text{mV}$	$e'$ $\text{mV}$	$e'-344$ $\text{mV}$
0'	84	1,43	344,05	0,05	345,95	1,95
30''	28	0,48	345,35	1,35	344,66	0,66
1'	16	0,27	345,63	1,63	344,37	0,37
2'	9	0,15	345,80	1,80	344,20	0,20
3'	6,5	0,11	345,85	1,85	344,15	0,15
5'	4,5	0,08	345,89	1,89	344,11	0,11
10'	3,0	0,05	345,93	1,93	344,07	0,07
20'	2,0	0,034	345,95	1,95	344,05	0,05

Cînd deviația spotului a ajuns la 2 diviziuni, se trece din nou fișa de  $2 \Omega$  din  $R_2$  în  $R_1$ ,  $R_1$  redevenind  $344 \Omega$ , iar  $V = 344 \text{ mV}$ , deviația spotului schimbă de sens și scade de la 84 diviziuni la 2 diviziuni potrivit tabloului nr. 4, au foarte mici diferențe.

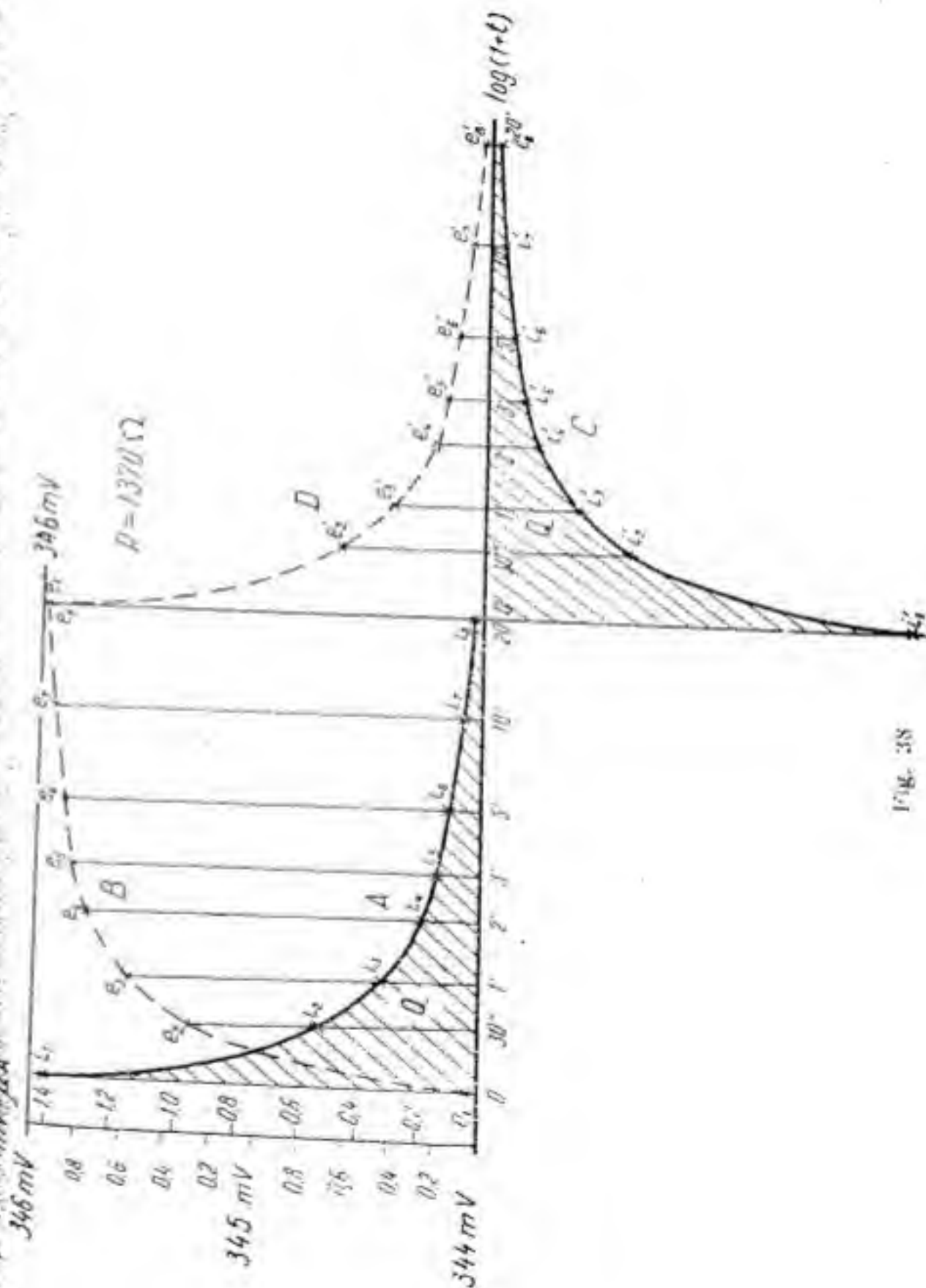
Se continuă în același mod, trecînd alternativ fișa de  $2 \Omega$  din  $R_1$  în  $R_2$  și din  $R_2$  în  $R_1$ , observînd aceleași deviații ale spotului ca în tabloul nr. 4.

Cifrele trecute în tabloul nr. 5 sînt mediile observațiilor din patru experiențe consecutive, efectuate după cum s-a arătat mai sus, și care au dat următoarele rezultate :

Tabloul nr. 5

$t$	$V$ 344mV	$V$ 346mV	$V$ 344mV	$V$ 346mV	Med a
0	85	83	84	84	84
30''	28,5	28	27	27,5	28
1''	16	16	16	16	16
2''	9,5	9	9	9	9
3''	7,7	6	6,4	6,5	6,5
5''	4,5	4,4	4,4	4,4	4,5
10''	3	2,5	2,6	3,0	3
20''	2	2	2	2	2

Cu datele din tabloul nr. 5 s-a construit diagrama din figura 38.



În abscise, pentru a micșora dimensiunile diagramei, s-a trecut în loc de timpul  $t$ ,  $\log(1+t)$ .

În ordonate s-au trecut valorile curentului  $i$  exprimate în microamperi.

Cantitatea de electricitate,  $Q$ , care trece prin pilă într-un sens, egală cu cantitatea,  $Q$ , care trece în sens contrar, este dată de suprafața hașurată, calculată cu ajutorul tabloului nr. 4 și egală cu circa  $112\mu$  coulombi.

VARIAȚIA FORȚEI ELECTROMOTOARE A PILEI, CU INTENSITATEA CURENTULUI PRODUS

182. Între f.e.m. a pilei, tensiunea  $V$  (346 mV sau 344 mV), și curentul  $i$  care străbate pila (fig. 38, I, II) există relația

$$346 - e = \frac{R}{1000} i; \quad e = 346 - \frac{R}{1000} i,$$

cu  $R = 1370 \Omega$ , deci

$$e = 346 - 1,37i,$$

iar

$$e' = 344 + 1,37i.$$

Aceste valori ale lui  $e$  și  $e'$  au fost trecute în tabloul nr. 4. Pentru a trasa curba f.e.m., s-a trecut în tablou și diferențele  $e-344$  și  $e'-344$ , reprezentând ordonatele curbei la axa absciselor presupusă la 344 mV.

Adoptând pentru aceste ordonate o scară redusă, în proporția  $1,46/2$ , curba f.e.m. devine inversa curbei curentului  $i$ , astfel după cum s-a trasat pe diagramă.

PILA  $K'_2$  ESTE PERFECT REVERSIBILĂ

183. Diagrama din figura 38 reprezintă funcționarea pilei  $K'_2$ , timp de 40 minute, după o serie de treceri alternative a fișei de rezistență  $2\Omega$  din  $R_1$  în  $R_2$  și invers, când regimul este stabilit (după 2—3 alternative) și când f.e.m. este  $e = 344,05$  mV.

La trecerea fișei din  $R_1$  în  $R_2$ , curentul ia valoarea inițială  $i = 1,43 \mu A$  și scade potrivit curbei  $A$ , iar f.e.m. crește potrivit curbei  $B$ ; după 20 minute,  $i_s = 0,034 \mu A$ ,  $e_s = 345,95$  mV; pila s-a încărcat cu  $Q = 112\mu$  coulombi.

La trecerea fișei din  $R_2$  în  $R_1$ , curentul ia valoarea (absolută)  $i' = 1,43 \mu A$  și scade potrivit curbei  $C$ , iar f.e.m.  $e'$ , scade potrivit curbei  $D$ ; după 20 minute,  $i'_s = 0,034 \mu A$ ;  $e'_s = 344,05$  mV; pila s-a descărcat cu  $Q = 112\mu$  coulombi.

Așadar pila, pornind de la  $e_1 = 344,05$  mV, și încărcându-se, timp de 20 minute, cu  $112\mu$  coulombi, ajunge la  $e_2 = 345,95$  mV; apoi în alte 20 minute, pila se descarcă cu  $112\mu$  coulombi, f.e.m. ajungând la valoarea inițială  $e'_s = e_1 = 344,05$  mV.

Așadar pila  $K'_2$  este perfect reversibilă, ea funcționează ca un acumulator perfect reversibil.

Reversibilitatea pilei  $K'_2$  constituie o primă dovadă a lipsei de reacție chimică în această pilă.

Să considerăm — pentru a ne sprijini pe fenomene bine cunoscute — un voltmetru format din însăși pila  $K'_2$ , cu deosebirea că electrodul de aur platinat este înlocuit cu un electrod de aur pur, identic cu cel de al doilea electrod.

Avem așadar un voltmetru format din două panglici de aur pur, așezate în acid sulfuric concentrat, tensiunea la bornele acestui aparat este, natural, nulă.

Să aplicăm la bornele voltmetrului, o tensiune de 2 mV printr-o rezistență totală de  $R = 1370 \Omega$  (aceeași ca în cazul pilei  $K'_2$ ), curentul inițial străbătând voltmetrul ca și în cazul pilei, va fi

$$\frac{0,002}{R} A = 1,46 \mu A,$$

dar curentul scade mai repede, ajungând la o valoare neînsemnată, într-un timp  $t_0$  mai mic de 20 minute.

În timpul  $t_0$ , f.e.m. a voltmetrului crește de la zero la aproape 2 mV; voltmetrul s-a încărcat.

Așezindu-se, după aceasta, voltmetrul pe rezistența  $R$ , curentul capătă aceeași valoare inițială,  $i = 1,46 \mu A$ , și scade ajungând la aceeași valoare neînsemnată, după timpul  $t_0$ ; voltmetrul s-a descărcat.

Se pot repeta ori de câte ori, operațiile de mai sus, cu aceeași rezultate.

Avem de-a face, de fapt, cu un acumulator cu gaze.

În timpul încărcării, acumulatorul primește energia

$$W = \int_0^{t_0} e i dt,$$

sub formă de acumulare de gaze la electrozi; iar în

timpul descărcării, acumulatorul restituie această energie.



Se știe că nici o reacție chimică, între electrozi și electrolit, nu intervine în primirea și restituirea energiei de către voltametrul-acumulator.

Variațiile curentului și ale f.e.m. sînt cu totul asemănătoare cu acelea ale curbelor,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  din diagrama (fig. 38) relativă la pila  $K'_2$ . Deosebirea constă în aceea că voltametrul pornește de la o f.e.m. nulă, iar pila  $K'_2$  de la o f.e.m. de 344 mV, datorită acumulării inițiale — bine cunoscută — la suprafața platinei negre, a oxigenului atmosferic dizolvat în electrolit.

În concluzie, din identificarea pilei  $K'_2$  cu voltametrul, acumulator, rezultă o primă dovadă a lipsei de reacție chimică în pila  $K'_2$ .

#### COEFICIENTUL DE TEMPERATURĂ ȘI TERMODINAMICA

184. Coeficientul de temperatură a fost determinat asupra unei pile asemănătoare,  $K'_2$ , aur — acid sulfuric — aur platinat, diferind de pila  $K'_2$  prin platinarea mai slabă a catodului și o f.e.m. mai mică.

Pila  $K'_2$  a fost introdusă în termostat, în obscuritate, și menținută circa 10 zile la temperatura de 20°C, pînă cînd f.e.m. s-a stabilizat la 203,7 mV; apoi temperatura a fost ridicată la 47°C și menținută timp de circa 10 zile, f.e.m. stabilindu-se la 255 mV (aceste experiențe au fost repetate de cîteva ori, urcînd și coborînd alternativ temperatura între 20 și 47°C, cu rezultate similare).

Coeficientul de temperatură mediu între 20 și 47°C se stabilește după cum urmează:

Temperatura absolută medie între 20 și 47°C este

$$T_m = \frac{293 + 320}{2} = 306,5.$$

F.e.m. medie măsurată între aceleași temperaturi este

$$E_m = \frac{0,204 + 0,255}{2} = 0,2295 \text{ V},$$

iar coeficientul mediu de temperatură măsurat este

$$\left[ \frac{dE}{dT} \right]_m = \frac{0,255 - 0,204}{47 - 20} = \frac{0,051}{27},$$

$$\left[ \frac{dE}{dT} \right]_m = 0,0019 \text{ V/grad.}$$

Pila  $K'_2$  fiind reversibilă i se poate aplica formula termodinamică Gibbs-Helmholtz

$$E = Q + T \frac{dE}{dT};$$

din această formulă obținem, pentru căldura ce s-ar dezvolta în pilă, dacă ar exista o reacție chimică

$$Q = E_m - T_m \left[ \frac{dE}{dT} \right]_m = 0,2295 - 306,5 \cdot 0,0019 =$$

$$= -0,353 \text{ joule/coulombi.}$$

a) Astfel reacția chimică, dacă ar exista, s-ar efectua ca o absorbție de căldură egală cu aproape jumătate din căldura de reacție a zincului, asupra acidului sulfuric.

Dacă presupunem, cum este cazul,  $Q = 0$ , deci

$$E = T \frac{dE}{dT}; \quad \frac{dE}{dT} = \frac{E}{T}$$

obținem pentru f.e.m. termodinamică a pilei între 20 și 47°C,

$$E_t = T_m \left[ \frac{dE}{dT} \right]_m = 306,5 \cdot 0,0019 = 0,583 \text{ V.}$$

b) Față de f.e.m. măsurată  $E_m = 0,230 \text{ V}$ , iar pentru coeficientul termodinamic de temperatură,

$$\left[ \frac{dE}{dT} \right]_t = \frac{E_m}{T_m} = \frac{0,2295}{306,5} = 0,00075 \text{ V/grad.}$$

c) Față de coeficientul măsurat

$$\left[ \frac{dE}{dT} \right]_m = 0,0019 \text{ V/grad.}$$

Acestea (*a*, *b*, *c*) sînt diferitele aspecte ale abaterii pilei  $K'_2$ , de la principiul al II-lea, rezultînd din considerarea relației Gibbs-Helmholtz, care rezumă acel principiu.

#### CAUZA ABATERII PILEI $K'_2$ DE LA PRINCIPIUL AL II-LEA AL TERMODINAMICII

185. Abaterea mai sus constatată era de prevăzut din următoarele motive:

1) După cum am arătat în § 100, chiar pila obișnuită de concentrație cu oxigen, se abate de la principiul al II-lea, prin aceea că forța sa electromotoare măsurată, este de 6,3 ori mai mare ca f.e.m. obținută prin termodinamică,

$$E = 6,3 \cdot \frac{RT}{4} \ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2}$$

$[O_2]_1$ ,  $[O_2]_2$  fiind concentrațiile oxigenului la anodul, respectiv catodul pilei, iar  $R$  referindu-se la un echivalent electrochimic.

2) Pila  $K'_2$  nu posedă o f.e.m., nu devine o pilă de concentrație cu oxigen, decît datorită fenomenului de *difuziune compensată*.

Dar acest fenomen, constînd dintr-o mișcare permanentă a corpusculilor electrizati și neutri (în cazul de față,  $SO_4^{2-}$ ,  $e^-$ ,  $OH^-$ ,  $OH$ ,  $H^+$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ) din imediata vecinătate a suprafeței de separație între două medii nemiscibile, este — ca și mișcarea browniană — contrar principiului al II-lea al termodinamicii și constituie cauza directă a abaterii pilei  $K'_2$  de la acel principiu\*).

După cum am spus mai sus, pila  $K'_2$  este o pilă de concentrație cu oxigen, electrodul de platină adsorbînd mult mai mult oxigen ca cel de aur. Pentru ușurința expunerii, vom presupune că electrodul de aur nu adsoarbe oxigen, astfel că, concentrația la suprafața aurului este aceea  $[O_2]_2$  din electrolitul pilei (fig. 39).

La suprafața platinei se formează o pătură subțire, în care concentrația oxigenului este  $[O_2]_1 > [O_2]_2$ . Această pătură

fiind nemiscibilă cu electrolitul de concentrație  $[O_2]_2$  formează cu acesta o pilă de concentrație, a cărei f.e.m.

$$E' = -6,3 \frac{RT}{4} \ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2}$$

se adaugă la f.e.m.  $E$ , astfel că f.e.m. a pilei ar fi nulă

$$6,3 \frac{RT}{4} \left[ \ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2} - \ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2} \right] = 0.$$

Intervine, însă, la nivelul suprafeței de separație 1—2, fenomenul de *difuziune compensată*, care modifică concentrațiile de oxigen de o parte și de alta a suprafeței, dar numai în vecinătatea ei imediată; f.e.m.  $E'$  devine

$$-6,3 \frac{RT}{4} \ln \frac{[O_2]_1 - a}{[O_2]_2 + a},$$

a fiind variația concentrației oxigenului introdusă de difuziunea compensată, de o parte și de alta a suprafeței de separație 1—2, iar f.e.m. a pilei devine

$$E = 6,3 \frac{RT}{4} \left[ \ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2} - \ln \frac{[O_2]_1 - a}{[O_2]_2 + a} \right]. \quad (e)$$

Pe scurt, difuziunea compensată anulează în parte sau total, f.e.m. între cele două medii, 1—2; dacă  $a$  este nul, adică

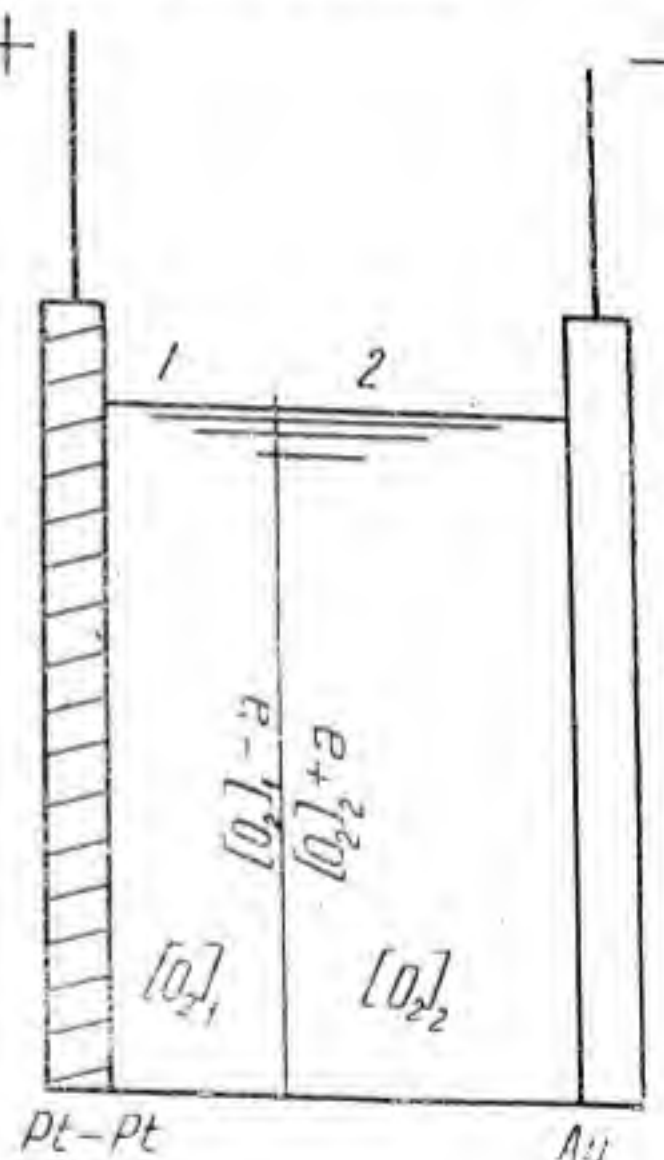


Fig. 39

\* N. Vasilescu Karpen, C.R., Acad. Sci. Paris, 1939, t. 209, p. 474; Nouvelle théorie des piles électriques, Mem. Acad. Rom., 1944, t. XIX și XX



dacă difuziunea compensată nu există, această f.e.m. rămâne neschimbată, iar f.e.m. a pilei este nulă; dacă  $a$  este astfel ca  $[O_2]_1 - a = [O_2]_2 + a$  adică dacă difuziunea compensată egalează concentrațiile oxigenului de o parte și de alta a suprafeței de separație, f.e.m. între cele două medii este nulă, iar f.e.m. a pilei se reduce la

$$E = 6,3 \frac{RT}{4} \ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2}.$$

Cu modul acesta se explică existența f.e.m. în pila  $K'_2$  și abaterea ei de la principiul Carnot-Clausius.

Cu ajutorul formulei (e), ne putem da seama și de cauza diferenței între coeficientul de temperatură termodinamic și cel real măsurat. În adevăr, coeficientul termodinamic este

$$\left[ \frac{dE}{dT} \right]_t = \frac{E}{T} = 6,3 \frac{R}{4} \left[ \ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2} - \ln \frac{[O_2]_1 - a}{[O_2]_2 + a} \right],$$

iar expresia coeficientului real, măsurat, obținut prin derivarea formulei (e), este

$$\left[ \frac{dE}{dT} \right]_m = \left[ \frac{dE}{dT} \right]_t - 6,3 \frac{RT}{4} \frac{d}{dT} \left[ \ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2} - \ln \frac{[O_2]_1 - a}{[O_2]_2 + a} \right];$$

presupunând constant raportul  $\frac{[O_2]_1}{[O_2]_2}$ ,

$$\left[ \frac{dE}{dT} \right]_m = \left[ \frac{dE}{dT} \right]_t + 6,3 \frac{RT}{4} \frac{d}{dT} \ln \frac{[O_2]_1 - a}{[O_2]_2 + a}$$

$$\left[ \frac{dE}{dT} \right]_m - \left[ \frac{dE}{dT} \right]_t = 6,3 \frac{RT}{4} \left[ \frac{1}{[O_2]_1 - a} + \frac{1}{[O_2]_2 + a} \right] \frac{da}{dT}$$

Diferența între cei doi coeficienți de temperatură se explică prin creșterea cu temperatura a influenței difuziunii compensate  $\frac{da}{dT} > 0$ .

#### INFLUENȚA STĂRII SUPRAFETEI ELECTROZILOR

**186.** După cum s-a menționat la § 178, folosind electrodul de aur (anodul), drept anod pentru platinarea catodului, s-a observat că pila construită cu acest anod are o f.e.m. de numai

250 mV, iar viteza de regenerare a pilei, adică revenirea la f.e.m. inițială, după ce f.e.m. a scăzut prin polarizare, se face foarte încet. Aceasta deoarece prin electroliza clorurii de platină, în timpul platinării, clorul degajat la anod (aur) atacă suprafața aurului, făcînd-o grăunțoasă. În această stare suprafața aurului absoarbe mai mult oxigen ca suprafața lucie, iar oxigenul adsorbit este reținut mai puternic și depolarizarea se face mai încet.

Dacă f.e.m. a pilei ar fi datorită unei reacții chimice la suprafața aurului anodic, f.e.m. n-ar putea fi modificată prin grăunțarea acelei suprafețe, deoarece reacția chimică ar rămîne aceeași.

#### INFLUENȚA GROSIMII PLATINĂRII CATODULUI

**187.** Dacă micșorăm durata de platinare a catodului, adică dacă micșorăm grosimea stratului subțire de platină, care acoperă suprafața panglicii de aur, f.e.m. scade împreună cu grosimea stratului, și poate fi adusă, natural, la zero.

În pilele obișnuite Volta, Bunsen, Leclanché etc. anodul, adică zincul, este atacat de acid, iar f.e.m. este în strînsă legătură cu acest atac.

Dacă și în pila  $K'_2$ , anodul, adică aurul, ar fi atacat și f.e.m. ar fi datorită acestui atac, nu s-ar înțelege pentru ce scade f.e.m. cu reducerea grosimii stratului de platină de la suprafața catodului, deoarece atacul aurului ar rămîne același.

#### CONCLUZII

**188.** Continuarea argumentării în favoarea lipsei de reacție chimică în pila  $K'_2$ , ar fi de prisos, deoarece în urma constatărilor făcute în § 184 (a, b, c), 186 și 187, ipoteza unui atac al aurului anodic, cauză a f.e.m., pare absurdă, ca și ipoteza unei reacții chimice la suprafața catodului (Pt neagră), care ar da naștere f.e.m.

În rezumat, în pila  $K'_2$  nu există reacție chimică producătoare de f.e.m.

PILA  $K'_2$  ESTE O PILĂ DE CONCENTRAȚIE CU OXIGEN.

**189.** Toate proprietățile acestei pile se explică complet, considerînd-o ca o pilă de concentrație cu oxigen, deosebită

de pilele de concentrație obișnuite, prin fenomenul de auto-regenerare și prin intervenția fenomenului de difuziune compensată.

Modul de funcționare al pilei  $K_2$  fiind similar cu acela al celorlalte pile K (descrise mai sus), repetăm pe scurt cele spuse anterior, aplicându-le pilei  $K_2$ , privitor la: originea f.e.m.; fenomene la electrozi în timpul producerii de energie și în timpul regenerării, modul de captare a căldurii mediului ambiant și transformarea ei în energie electrică; procedul de regenerare a f.e.m., după polarizare, evaluarea raportului între concentrațiile oxigenului la electrozi.

#### ORIGINEA FORȚEI ELECTROMOTOARE A PILEI $K_2$

190. În teoria noastră\*), părăsind noțiunile fictive de *tensiune de soluție* și de *electrod gazos* (electrod de hidrogen, electrod de oxigen etc.), noțiuni care — după cum se știe — nu suportă o cît de binevoitoare critică, explicăm producerea f.e.m. sau a diferenței de potențial între metal și electrolit, prin schimbul de electroni  $e$ , între aceste două medii în contact.

Potrivit acestei teorii, diferența de potențial, între catod 1 și electrolit și între anod 2 și electrolit, sînt respectiv

$$V_1 = -\tau + RT \ln \frac{[e]_m}{[e]_1}; \quad V_2 = -\tau + RT \ln \frac{[e]_m}{[e]_2} \quad (f)$$

și presupunînd că, prin difuziunea compensată, diferența de potențial între cele două pături de concentrații în oxigen  $[O_2]_1$  (catod) și  $[O_2]_2$  (anod), se anulează, f.e.m. a pilei este

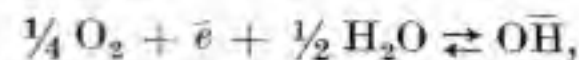
$$E = V_1 - V_2 = RT \ln \frac{[e]_1}{[e]_2}, \quad (g)$$

$[e]_m$ ,  $[e]_1$ ,  $[e]_2$  fiind respectiv, concentrațiile electronilor în electrozi (metal), la suprafața catodului (în electrolit), și la suprafața anodului, iar  $\tau$  o constantă.

Să exprimăm concentrațiile electronilor în electrolit în funcție de concentrațiile de oxigen.

\*) Vasilescu Karpen, C.R., Acad. Sci. Paris, 1939, t. 209, p. 474, 509, 790 și 988.

În electrolit (acid sulfuric conținînd o foarte mică proporție de apă) există echilibrul



de unde prin aplicarea legii maselor

$$[\bar{e}] = K \frac{[OH]}{[O_2]^{1/2}},$$

expresia (g) a f.e.m. devine

$$E = \frac{RT}{4} \ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2}. \quad (h)$$

Regăsim astfel pe cale cinetică, expresia clasică (Nernst) a f.e.m., cum era și natural, deoarece aplicînd legea maselor, am aplicat principiul al II-lea al termodinamicii.

Experiența arată însă, după cum am menționat mai sus, că f.e.m. este în realitate de 6,3 ori mai mare

$$E = 6,3 \frac{RT}{4} \ln \frac{[O_2]_1}{[O_2]_2}. \quad (h')$$

#### FUNCȚIONAREA PILEI $K_2$

191. În figura 40 sînt reprezentate schematic, fenomenele ce se petrec în timpul trecerii prin pilă a unui echivalent electrochimic.

O moleculă de apă se disociază, în ioni  $H^+$ ,  $OH^-$ ; cationul  $H^+$  se îndreaptă spre catod unde, întîlnind un electron  $\bar{e}$  și  $1/4 O$ , dă naștere la  $1/2 H_2O$ ; ionul  $OH^-$  se îndreaptă spre anod, unde pierde un electron, care trece prin firul de legătură la catod, și dă naștere la  $1/2 H_2O$  și  $1/4 O_2$ .

Prin aceste transporturi de particule, concentrația de oxigen scade la catod și crește la anod. Această concentrație fiind la

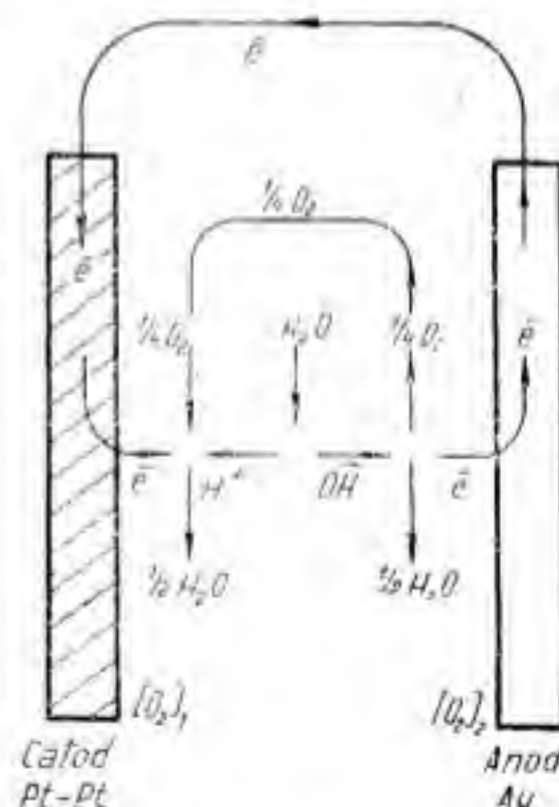


Fig. 40



catod mai mică și la anod mai mare ca cele corespunzând la adsorbția oxigenului de cei doi electrozi, oxigenul ( $1/4 O_2$ ) pornește prin difuziune, de la anod la catod, pila tinzând astfel să se regenereze.

Curentul fiind transportat în electrolit, și prin ioni  $SO_4^{2-}$ , potrivit mobilităților lor, se pot întocmi, pentru acești ioni, scheme analoge cu cea din figura 40.

#### CAPTAREA CĂLDURII DIN MEDIUL AMBIANT ȘI TRANSFORMAREA EI ÎN ENERGIE ELECTRICĂ

**192.** Expresiile (f) și (g) ne permit să înțelegem prin ce mecanism pila  $K'_2$  ca și toate pilele de concentrație își captează energia din mediul ambiant.

Într-adevăr,  $RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_h}$ , reprezintă căldura absorbită din mediul ambiant la catod, în timpul trecerii prin pilă a unui coulomb, prin destinderea electronilor, la temperatură constantă, de la presiunea corespunzând la concentrația  $[\bar{e}]_m$  a electronilor în metal, la presiunea corespunzând la concentrația  $[\bar{e}]_h$  a electronilor în electrolit, în vecinătatea catodului.

Aceeași expresie,  $RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_h}$ , reprezintă și lucrul electric

$V_1$ , executat de electroni, cînd trec de la  $[\bar{e}]_m$  la  $[\bar{e}]_h$  prin diferența de potențial  $V_1$ .

Tot astfel,  $RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_h}$ , reprezintă căldura cedată mediului ambiant și lucrul electric  $V_2$  primit de electroni cînd sînt compri-

mați de la  $[\bar{e}]_h$  la  $[\bar{e}]_m$  și străbat diferența de potențial  $V_2$ . Iar expresia (h) reprezintă căldura absorbită de pilă (diferența între căldura captată la catod și căldura cedată la anod) și lucrul mecanic executat în timpul trecerii unui coulomb.

Lucrurile se petrec ca și cum electronii s-ar destinde direct de la  $[\bar{e}]_h$  la  $[\bar{e}]_m$  (formula (g)) răcind pila care astfel, primește căldura mediului ambiant.

Fenomenele descrise mai sus sînt în totul analoge cu căldura absorbită sau cedată prin destinderea și comprimarea unui gaz, la temperatură constantă și cu lucrul mecanic executat sau primit de gaz în timpul destinderii sau comprimării gazului.

#### REGENERAREA PILEI ÎN TIMPUL REPAUSULUI

**193.** În timpul producerii curentului, pila se polarizează, adică concentrația oxigenului  $[O_2]_h$  la catod scade, iar concentrația  $[O_2]_m$  la anod crește, f.e.m. dată de expresia (h') scade.

Dar în timpul repausului pilei, echilibrul se restabilește automat; concentrațiile oxigenului la electrozi redevin cele inițiale, corespunzând la atracția mai mare sau mai mică a electrozilor pentru oxigenul dizolvat în electrolit, iar f.e.m. revine exact la valoarea inițială. Timpul necesar regenerării depinde de gradul de polarizare.

Pila poate produce astfel o energie cît de mare, alternînd între perioade de lucru și perioade mai lungi de repaus.

#### EVALUAREA RAPORTULUI ÎNTRE CONCENTRAȚIILE OXIGENULUI LA ELECTROZI

**194.** Din expresia f.e.m.

$$E = 0,35 \text{ V} = 6,3 \frac{RT}{4} \ln \frac{[O_2]_h}{[O_2]_m}$$

deducem pentru raportul,  $[O_2]_h$ , între concentrațiile la electrozi, cu  $RT = 0,025$ , valoarea  $(O_2)_2$

$$\frac{[O_2]_h}{[O_2]_m} = e^{\frac{4 \cdot 0,35}{RT}} = e^{6,3} \approx 10^4$$

valoare acceptabilă.

Potrivit însă formulei clasice termodinamice, (h), am avea

$$\frac{[O_2]_h}{[O_2]_m} = 10^{4,6} \approx 10^{25}$$

#### MICROMOTOR OSCILANT ACȚIONAT DE PILA $K'_2$

**195.** Pentru a concretiza energia produsă de pilele împrumutînd energia lor din căldura mediului ambiant (pilele K), și în special de pila  $K'_2$ , mai sus descrisă, am construit un micromotor oscilant funcționînd cu energia produsă de pila  $K'_2$ .

Particularitățile funcționării micromotorului, acționat de pilele K, pun în evidență și natura fizică (nu chimică) a originii f.e.m. a acestor pile.

Micromotorul reprezentat de figurile 41 și 42 are structura unui galvanometru.

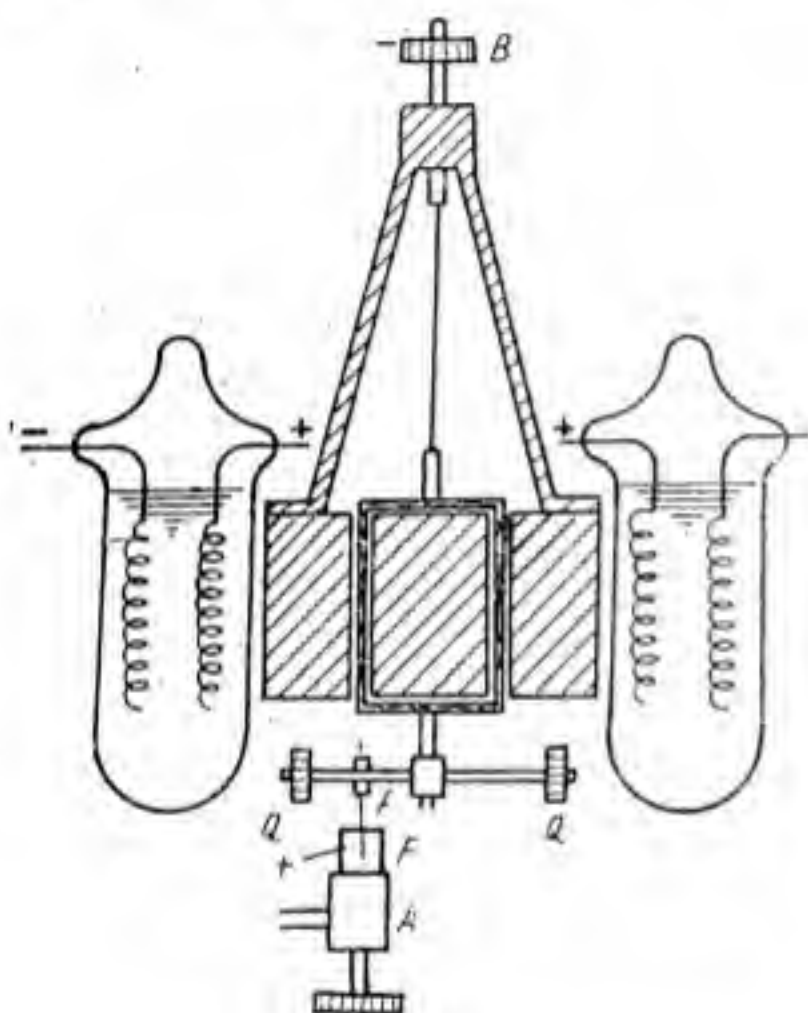


Fig. 41

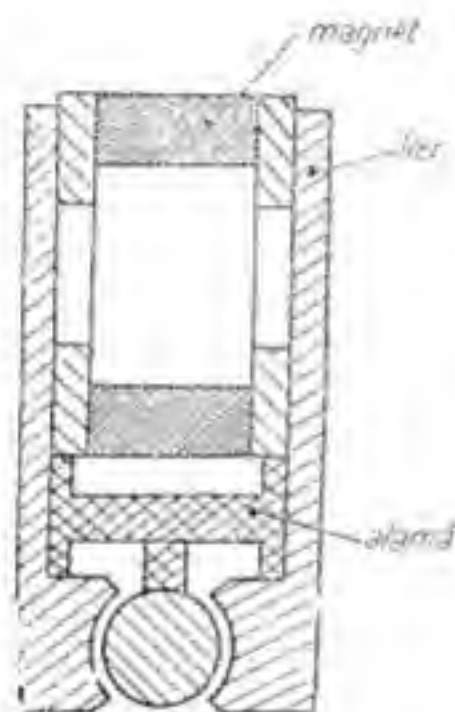


Fig. 42

Magnetul este un magnet cilindric de difuzor, destul de puternic pentru a produce în întrefier ( $2 \times 4$  mm), un cîmp de circa 800 gauss.

Bobina sau cadrul este susținut de un fir de bronz de 0,08 mm; un dispozitiv B permite reglarea înălțimii cadrului.

Pentru sporirea inerției cadrului, acesta este solidar de o vergea de 7 cm lungime, purtînd la extremități câte o greutate Q de circa 3 g.

Bobina este pusă în legătură cu polii pilei, la fiecare oscilație, prin contactul dintre firele  $f$  și  $F$ ; bobina este astfel

străbătută de un curent și primește o impulsie suficientă pentru a întreține mișcarea în timpul unei oscilații. La înapoierea cadrului, contactul între  $f$  și  $F$  este împiedicat printr-o mică lamă de sticlă așezată lîngă firul  $F$ .

Firul  $f$  are diametrul de 0,02 mm, o lungime de circa 15 mm, și este destul de flexibil pentru a nu da loc la o frecare prea mare în timpul contactului, asigurînd totuși un contact suficient pentru trecerea curentului.

Un dispozitiv A permite așezarea firului  $F$  în poziția voită, și o mișcare micrometrică în sensul vertical, în vederea stabilirii precise a duratei contactului.

Determinarea diferitelor elemente ale motorului se poate face — și s-a și făcut — pe cale destul de laborioasă, folosind ecuația mișcării cadrului:

$$K \frac{d^2 \theta}{dt^2} = C_m - C_r$$

În care  $K$  este momentul de inerție,  $\theta$  unghiul pe care-l face planul de simetrie al cadrului cu direcția cîmpului magnetic,  $C_m$  este cuplul motor,  $C_r$  cuplul rezistent.

Fînd însă vorba de o determinare aproximativă, considerații mai simple și intuitive, conduc la un rezultat satisfăcător.

Amplitudinea mișcării cadrului este bine să fie cît mai mare, alît cît o permite construcția aparatului, adică circa  $90^\circ$ , sau

$$\theta_m = \frac{\pi}{4} \text{ rad.}$$

Durata contactului, cînd pila debitează, a fost presupusă de circa 0,5 secunde ( $\tau = 0,5$ ), iar perioada sau durata unei oscilații, cînd pila este în repaus, este de circa  $T = 18$  secunde.

Între viteza maximă  $\omega_m$  a cadrului, în momentul cînd trece prin poziția de echilibru ( $\theta = 0$ ) și  $T$ , există, în cazul oscilației libere, relația

$$\omega_m = \frac{2\pi}{T} \theta_m$$

deci pentru

$$\theta_m = \frac{\pi}{4}, T = 18''; \quad \omega_m = 0,28 \text{ rad/s.}$$



În timpul unei perioade :

Cadrul sosește în poziția  $\theta = 0$  cu o viteză  $\omega_1 < \omega_m$ , primește impulsul și pornește la finele contactului cu viteză  $\omega_2 > \omega_m$ .

Energia primită de cadru, în timpul  $\tau$  al contactului, este deci

$$W_c = \frac{1}{2} K (\omega_1^2 - \omega_2^2).$$

Se vede din această formulă importanța momentului de inerție  $K$  al sistemului mobil. Cu cât  $K$  este mai mare cu atât  $\omega_2 - \omega_1$ , este mai mic, mișcarea sistemului este mai apropiată de mișcarea sistemului liber, curentul  $i$  mai uniform în timpul contactelor. Acesta este motivul pentru care s-a sporit momentul propriu al bobinei (care este de numai  $58 \text{ g cm}^2$ ), cu momentul a două greutateți,  $Q = 3 \text{ g}$ , așezate la distanță de  $3,5 \text{ cm}$  de ax, astfel că

$$K = 58 + 2 \cdot 3,5^2 \cdot 3 = 166 \text{ g. cm}^2$$

(un  $Q$  mai mare, compatibil cu rezistența firului de suspensie ar fi fost preferabil).

Energia  $W_c$  trebuie să fie suficientă pentru a face față frecărilor în timpul unei oscilații complete, frecarea cea mai însemnată fiind frecarea firului  $f$  de firul  $F$ , în timpul contactului, cât și frecarea firului  $f$  de placa de sticlă la reîntoarcerea firului prin poziția de contact.

Viteza de rotație a bobinei în momentul contactului fiind

$$\omega_m = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} = 0,28 \text{ rad/s}$$

forța electromotoare a bobinei este

$$E_c = \omega_m NDLB;$$

după câteva tatonări s-a ales

$N = 3\,000$	numărul spirelor bobinei,
$D = 3,5 \text{ cm}$	diametrul mediu al bobinei,
$L = 5 \text{ cm}$	lungimea bobinei,
$B = 800 \text{ gauss}$	inducția în întrefier,
$R = 3\,000 \text{ ohm}$	rezistența spirelor bobinii.

deci,

$$E_c = 0,28 \cdot 3\,000 \cdot 3,5 \cdot 5 \cdot 800 = 11 \cdot 10^6 \text{ CGS} = 0,11 \text{ V}.$$

Micromotorul fiind pornit cu pila  $K_2^1$ , mai sus descrisă, de f.e.m. inițială  $E = 0,35 \text{ V}$ , printr-o rezistență în serie de  $5\,000 \Omega$ , pila se polarizează, f.e.m. scade și, după o funcționare de câteva zile, când regimul este stabilit, pila funcționează în permanență — la orice temperatură și luminosită — în jurul unei f.e.m. de  $0,25 \text{ V}$ , la temperatura obișnuită și în obscuritate. În timpul contactului, f.e.m. scade sub această valoare cu circa  $0,02 - 0,03 \text{ V}$ , iar în timpul repausului de  $18$  secunde (o oscilație), revine la  $0,25 \text{ V}$ .

Oprirea micromotorului nu s-ar putea produce decât din cauza unui accident mecanic, cum ar fi ruperea firului de suspensie al bobinei, sau a firului  $f$  de contact.

S-a realizat astfel, pentru prima oară, efectiv, un „perpetuum mobile” de speța a doua, datorit difuziunii compensate, fenomen analog cu mișcarea browniană.

Cu datele de mai sus se pot determina toate mărimile care intervin în funcționarea pilei  $K_2^1$  și a micromotorului, după cum urmează :

Curentul în timpul contactului este

$$i = \frac{E - E_c}{R + 5\,000} = \frac{0,25 - 0,11}{8\,000} = 17,5 \cdot 10^{-6} \text{ A}.$$

Energia produsă de pilă în timpul contactului,  $\tau = 0,5$  secunde este

$$W = Ei\tau = 0,25 \cdot 17,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,5 = 22 \text{ ergi}.$$

Energia consumată în efect Lenz-Joule, fiind :

$$W_J = 8000 \cdot 17,5^2 \cdot 10^{-12} \cdot 0,5 = 12 \text{ ergi},$$

ramîne pentru energia primită de sistemul mobil :

$$W_c = W - W_J = 10 \text{ ergi}.$$

Deci,

$$10 = \frac{1}{2} 166 (\omega_1^2 - \omega_2^2) = 166 (\omega_2 - \omega_1) \frac{\omega_2 + \omega_1}{2},$$

$$10 = 166 (\omega_2 - \omega_1) \omega_m = 166 (\omega_2 - \omega_1) 0,28,$$

$$\omega_2 - \omega_1 = \frac{10}{166 \cdot 0,28} = 0,22 \text{ rad/s},$$

$$\omega_2 + \omega_1 = 0,56 \text{ rad/s}$$

$$\omega_1 = 0,17 \text{ rad/s}; \quad \omega_2 = 0,39 \text{ rad/s}.$$

#### FUNCȚIONAREA MICROMOTORULUI CU ALTE PILE K

**196.** Micromotorul funcționează cu alte pile K anterior descrise; durata funcționării depinde însă de mărimea suprafeței electrozilor, de natura și prelucrarea acestora, de felul electrolitului, de temperatură și luminozitate.

Cu pila  $K_2$ , *platină platinată — apă distilată — aur, oxigen sub 1/1000 at,  $E = 250$  mV, platina pozitivă*; durata funcționării este de circa 20 minute, iar repausul necesar pentru regenerare, de câteva zile.

Cu pila  $K_H$ , *platină platinată — apă ușor acidulată — aur, hidrogen sub 1/1000 at,  $E = 150$  mV, platina negativă*; durata funcționării este de circa 10 minute, cu repaus pentru regenerare de câteva zile.

Cu pila  $K_2^1$ , *aur platinat — acid sulfuric pur — aur, construită la început, după cum s-a arătat, cu suprafața aurului grăunțoasă*, durata funcționării — cu două asemenea pile în paralel — nu era permanentă decât pentru temperaturi mai mari de  $18^\circ\text{C}$ .

În general, pentru pilele K, durata funcționării lor scade cu temperatura.

Aceasta pentru că f.e.m. scade, mai întâi direct prin scăderea temperaturii, apoi indirect prin scăderea difuziunii și agitației moleculelor electrolitului. În adevăr, polarizarea pilei prin funcționare, se produce din cauza sporirii concentrației oxigenului la anod și din cauza scăderii concentrației oxigenului la catod. Temperatura ridicată și agitația moleculelor electrolitului ușurează difuziunea oxigenului de la un electrod

la altul, ușurează deci regenerarea pilei, care se face mai încet când temperatura, deci difuziunea, și agitația moleculară scade.

În consecință, în timpul repausului de 18 secunde al pilei, regenerarea nu este completă și f.e.m. scade la fiecare oscilație a motorului, până când acesta se oprește. După suficient repaus f.e.m. a pilei se urcă la normal și motorul poate fi din nou pornit.

Energia produsă de oricare din pilele K, pe seama căldurii mediului ambiant, poate fi astfel, *cu timpul*, oricât de mare.

#### ENERGIA PRODUSĂ ÎN PERMANENȚĂ DE PILA $K_2^1$

**197.** O a doua pilă  $K_2^1$ , identică cu cea descrisă mai sus este pusă pe o rezistență de 10 000 ohm, în serie cu un microampermetru.

Curentul produs de pilă, la început, este de circa  $25 \mu\text{A}$ , scade în 30 zile și se fixează la  $1/2 \mu\text{A}$ ; f.e.m. a pilei reducându-se, deci, la 5 mV.

Pila  $K_2^1$  împrumută, așadar, din căldura mediului ambiant (la temperatura de  $25^\circ$ ), o putere permanentă de:

$$10\,000 \cdot 1/2^2 \cdot 10^{-12} = 0,025 \cdot 10^{-7} \text{ w} = 0,025 \text{ ergi/s}.$$

Întrerupind curentul, f.e.m. crește și ajunge după zece zile la 150 mV.

★

Micromotorul, cele două pile  $K_2^1$ , și unele din pilele K, descrise în această lucrare, se găsesc instalate într-o vitrină a bibliotecii Academiei R.P.R. aproape de intrarea în sala de lectură de la etajul I.

#### PILA $K_H$

**198.** În urma rezultatelor obținute cu pila cu oxigen  $K_2$  era natural să ne așteptăm ca înlocuind oxigenul cu hidrogen să obținem între Pt-Pt — aur o f.e.m., platina platinată fiind de data aceasta negativă, deoarece Pt. Pt absoarbe mai mult hidrogen ca aurul.

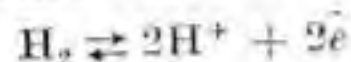


Pila ar fi o pilă de concentrație a cărei f.e.m. este apropiată de

$$E = RT \ln \frac{[\bar{e}]_{Pt}}{[\bar{e}]_{Au}}$$

$[\bar{e}]_{Pt}$ ,  $[\bar{e}]_{Au}$  fiind concentrațiile electronilor la cei doi electrozi căci — după cum s-a arătat la pila  $K_2$  și pentru aceleași motive — diferența de potențial între păturile vecine de electrozi și restul electrolitului sînt neglijabile.

Echilibrul din electrolit



dă

$$[\bar{e}] = \frac{[H_2]^{\frac{1}{2}}}{[H^+]}$$

Electrolitul fiind o soluție de acid sulfuric,  $[H^+]$  este același la ambii electrozi, deci

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{[H_2]_{Pt}}{[H_2]_{Au}},$$

$[H_2]_{Pt}$ ,  $[H_2]_{Au}$  fiind concentrațiile de hidrogen la electrozii de pt. pt și de aur. Aceasta este după cum se știe (§ 93) f.e.m. a pilei de concentrație cu hidrogen.

**199.** Experiența dovedește însă că f.e.m. este nulă, pentru presiunile obișnuite de hidrogen.

Am bănuț însă că micșorînd suficient presiunea hidrogenului se va putea obține o f.e.m.

Înainte de a imagina dispozitivul pentru prepararea hidrogenului pur sub mică presiune, am făcut numeroase încercări cu hidrogenul preparat pe cale chimică și purificat pe cît posibil, sub presiuni apreciate foarte mici, obținînd pila descrisă la § 293.

**200.** În 1951 am construit aparatul pentru producerea, sub mică presiune măsurată, a hidrogenului foarte pur. Aparatul este descris la § 290—292, împreună cu operațiile necesare pentru construcția pilei și a umplerii ei cu hidrogen.

Pila  $K_H$  este formată (fig. 43) dintr-un tub de sticlă, în care se găsește o soluție diluată de acid sulfuric (0,36%), un electrod  $u$  de aur și altul  $v$  de platină platinată.

Electrozii sînt lame subțiri de  $20 \times 30$  mm.

Hidrogenul, deasupra electrolitului este la presiunea de 1/1000 at (1 cm apă). Tubul este închis la lampă.

Pila este prevăzută cu un tub subțire  $C$ , care permite oricînd, printr-o manoperă ușoară, măsurarea presiunii hidrogenului după separarea pilei de aparatul producător de hidrogen.

#### PROPRIETĂȚILE PILEI $K_H$

**201.** F.e.m. a pilei este de circa 0,15 V, la  $t = 20^\circ C$ .

Proprietățile pilei  $K_H$  sînt în totul analoge cu acelea ale pilei cu oxigen,  $K_2$ .

a) Absență de orice reacție chimică între electrozii de Pt. Pt — aur și electrolit (soluție 0,36% acid sulfuric) conținînd hidrogen.

b) Polarizare foarte rapidă, în timpul producerii de curent, confirmînd absența reacției chimice.

c) Din cauza polarizării rapide, curentul produs scade repede și se reduce în foarte scurt timp la o valoare neînsemnată, exact cum aceasta se întîmplă cînd se aplică la bornele unui voltmetru, cu electrozi identici și neatacabili, tensiunea de 0,15 V, egală cu f.e.m. a pilei  $K_H$ , mult inferioară tensiunii necesare pentru a produce electroliza apei.

Se știe că, în acest caz, curentul scade repede și se reduce la ceea ce se numește *curent restant* de foarte mică intensitate.

d) În pila de concentrație obișnuită cu hidrogen, diferența de concentrație, la cei doi electrozi, scade în timpul funcționării pilei și sfîrșește prin a dispărea definitiv, împreună cu f.e.m.

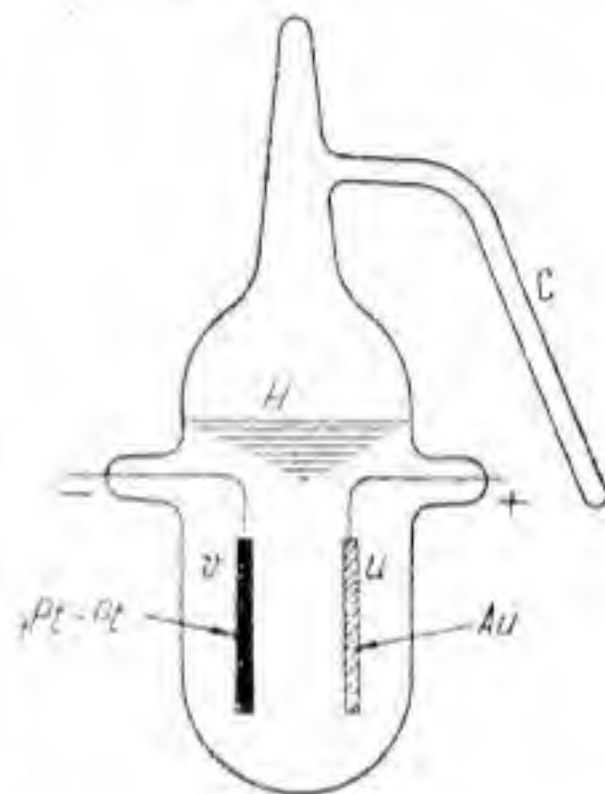


Fig. 43

În pila  $K_H$  concentrațiile la electrozi tind de asemenea să se egaleze, dar prin lăsarea pilei în repaus suficient, diferența de concentrație se reface automat împreună cu f.e.m.

e) Ca toate pilele de concentrație obișnuite, pila  $K_H$  împerechează întreaga energie din mediul ambiant, prin același mecanism.

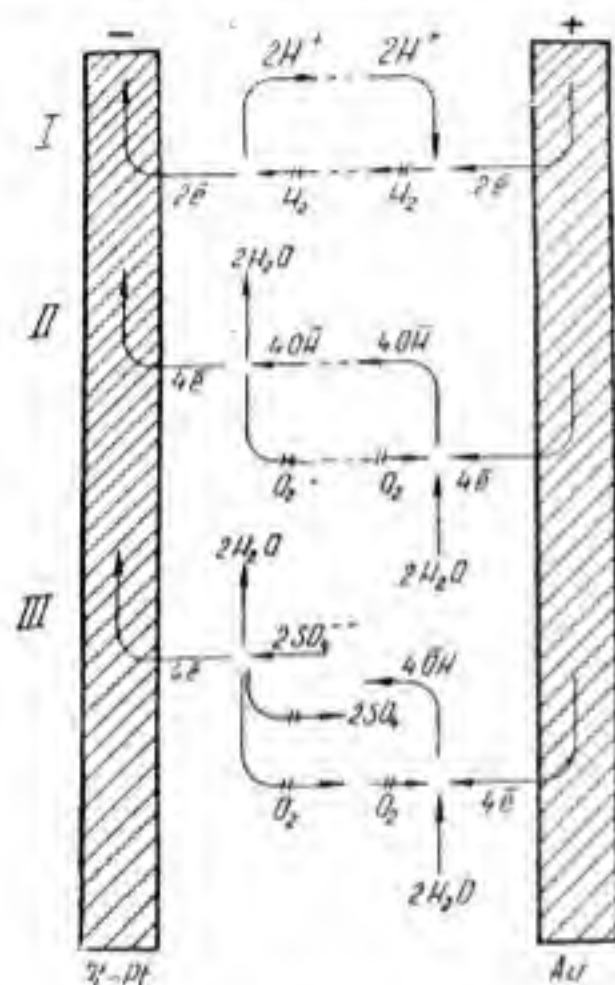


Fig. 44

f) Trecerea curentului prin pilă, polarizarea și revenirea f.e.m. în timpul repausului, se face în modul arătat în figura 44 (I, II, III).

Curentul este transportat, în circuitul exterior, prin electroni, iar în interiorul electrolitului, în principal, prin ioni  $H^+$ , precum și prin ioni  $OH^-$  și  $SO_4^{2-}$ , în proporții potrivite cu mobilitățile lor.

În cazul transportului curentului prin ioni  $H^+$  (fig. 44, I), ioni  $2 H^+$  care sosesc la catod (aur) sunt neutralizați de  $2e^-$ , devin molecule  $H_2$ , care tind să polarizeze electrodul, dar prin difuziune pornesc spre anod (platina)

unde pierzînd  $2e^-$ , redevin  $2H^+$  care pornesc spre catod și fenomenul reîncepe.

(În cazul transportului curentului prin ioni  $OH^-$  și  $SO_4^{2-}$  (fig. 44, II, III), lucrurile se petrec în mod analog cu cazul I din figura 44, astfel că figura 44 (II, III) nu are nevoie de explicații.

Săgețile  $\rightleftharpoons$  reprezintă corpusculi înaintînd prin difuziune.

În definitiv curentul trece prin pilă fără electroliză. Cazul este în totul analog fenomenului anterior semnalat\*).

202. Care este motivul pentru care f.e.m. are valoarea de 0,15 V cînd presiunea hidrogenului este de 1/1 000 at și scade și se anulează pentru presiuni mai mari?

a) Concentrația electronilor  $[e^-]$  este proporțională cu concentrația  $[H_2]^{\frac{1}{2}}$  și este probabil că, în mod analog cu pila  $K_2$ , atunci cînd  $[H_2]$  este foarte mic  $[e^-]$  să fie destul de mic pentru ca (§ 172, 173, fig. 33, 34) diferența de potențial între păturile 2 și 3, respectiv 3 și 4 să fie determinate de ioni mult mai numeroși  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , deci să fie vecine de zero, iar f.e.m. a pilei să nu se anuleze.

Dacă din contra concentrațiile  $[H_2]$  deci și  $[e^-]$  sînt mari, diferențele de potențial sînt determinate de concentrațiile  $[e^-]$

$$V_{2,3} = RT \ln \frac{[e^-]_2}{[e^-]_3}; \quad V_{3,4} = RT \ln \frac{[e^-]_3}{[e^-]_4},$$

iar f.e.m.  $E$  se anulează.

b) Este posibil ca pentru presiuni mai mari ale hidrogenului concentrațiile  $[H_2]_{Pt}$ ,  $[H_2]_{Au}$  să se egaleze, și f.e.m.  $E$  să se anuleze.

#### PUTEREA PRODUSĂ

203. Puterea continuă pe care o produce pila  $K_H$  este extrem de mică; din cauza suprafeței reduse a electrozilor, polarizarea lor este rapidă și aproape completă cînd pila produce curent.

Dacă însă — după cum s-a arătat la pila  $K_2$  — se face să lucreze pila în scurte intervale de timp, urmate de intervale suficiente de repaus, pila poate produce o putere apreciabilă; spre exemplu să întrețină indefinit oscilațiile unui galvanometru sensibil ( $10^{-8}$  A) și de perioadă lungă (15"—20"), introducînd pila la momentul oportun în circuitul galvanometru-lui, timp de o fracțiune de secundă, la fiecare 3—4 oscilații ale acestui aparat. Motorul oscilant poate fi acționat 10 minute de pila  $K_H$ , apoi, pentru ca f.e.m. să revină la valoarea inițială, pila trebuie lăsată în repaus cîteva zile.

\* N. Vasilescu Karpen, *Passage du courant sans électrolyse*, C.R. Acad. Sci. Paris, 1934, vol. 2, p. 460.



Puterea pilei  $K_H$  este mai mică ca a pilei  $K_2$ , pentru că are o f.e.m. mai mică, iar suprafața electrozilor asemenea mai mică ca a pilei  $K_2$ .

## CONCLUZII GENERALE RELATIVE LA PILELE ELECTRICE CARE CONTRAZIC PRINCIPIUL CARNOT-CLAUSIUS

204. Am descris la § 98 și următoarele, *pila de concentrație cu oxigen, arătând că f.e.m. experimentală a acestor pile este de 6,3 ori mai mare ca aceea prevăzută de termodinamică.*

Nu este vorba aici de o interpretare într-un fel sau altul a unor rezultate experimentale. Este vorba de o *contrazicere formală între experiență și termodinamică.*

Din punct de vedere experimental, fizicienii G. T a m a n n și F. R u n g e au constatat această anomalie prezentată de oxigen, față de teorie, dar n-au tras consecințele ce se impuneau (§ 102).

205. La § 113 și următoarele am arătat că formula f.e.m. a pilei cu gaze (Grove,) în funcție de presiune, formulă găsită prin termodinamică, conduce la presiuni ale gazelor cu totul neverosimile.

Am arătat, experimental, că variația f.e.m. măsurată, a acestei pile, cu presiunea, este de 2,7 ori mai mare ca variația prevăzută de termodinamică.

Faptul își găsește explicația în anomalia prezentată de oxigen, menționată în paragraful precedent.

Experiența arătând că *variația cu presiune a f.e.m. este de 2,7 ori mai mare ca aceea dată de formula clasică*, confirmă prin aceasta, rezultatele experimentale ale pilei cu oxigen.

206. La § 167 și următoarele am descris pilele  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_H$ . Am arătat că în aceste pile nu există reacții chimice, și că energia lor este împrumutată exclusiv din mediul ambiant la temperatură constantă.

Forța lor electromotoare este datorită :

— pe de o parte, absorbției — binecunoscută — a gazelor dizolvate în electrolit, de către suprafețele metalelor, absorbție diferită de la un metal la altul.

— iar pe de altă parte fenomenului de *difuziune compensată*, care se produce între două medii nemiscibile.

Toate aceste pile, precum și altele descrise în capitolul XXI, datează de 15—20 de ani, afară de pilele  $K_2$  și  $K_H$  care sînt mai recente.

În acest lung interval de timp pilele au fost supuse la diverse cercetări, pentru a le verifica : stabilitatea forței electromotoare, în ciuda numeroaselor scurtcircuite la care au fost supuse ; reversibilitatea lor ; energia ce pot produce ; polarizarea lor rapidă, dovedind lipsa de reacții chimice, și revenirea f.e.m. la valoarea inițială după un repaus suficient ; variația f.e.m. cu temperatura și luminozitatea etc.

Rezultatele acestor cercetări au confirmat lipsa de reacții chimice în pile ; iar coeficientul lor de temperatură, diferit de cel termodinamic (formula Gibbs-Helmholtz) dovedește direct abaterea pilelor K de la principiul Carnot-Clausius.

Pilele K se integrează, împreună cu toate fenomenele electrochimice examinate în această lucrare, în teoria noastră care are la bază existența electronilor liberi în electroliti, electroni provenind din disociația anionilor și hidrogenului.

### MOTIVUL PENTRU CARE PILA DE CONCENTRAȚIE CU OXIGEN ȘI PILELE K NU AU FOST ÎNCĂ MENȚIONATE ÎN TRATATELE DE SPECIALITATE

207. Pentru a arăta cum credința nelimitată în infailibilitate, în toate împrejurările, a celui de al II-lea principiu al termodinamicii, pentru a arăta cum această credință poate conduce la ignorarea sau negarea unor fenomene, deși constatate experimental, vom cita părți din articolul publicat de F. T. S m a l e \*) :

„Să presupunem doi electrozi din metale inatacabile diferite, ca platina și paladiu, înconjurate de același gaz și înmuiate în același electrolit. Se va produce atunci potrivit teoriei lui N e r n s t, o diferență de potențial între electrozi”.

„*Dacă ar exista un asemenea potențial, atunci evident, principiul al II-lea ar fi contrazis. Cu alte cuvinte s-ar realiza perpetuum mobile*”.

Dar, deoarece acest principiu nu poate fi contrazis, S m a l e conchide că diferența de potențial în chestiune nu poate exista ; adaugă însă :

\*) Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. XIV, p. 587.

„O confirmare experimentală a acestor simple deducții nu este din nenorocire (leider), ușor de realizat”.

Adevărul este însă că diferența de potențial între electrozi inatacabili diferiți, așezați într-un electrolit conținând sau nu gaze, există, și este, după cum o dovedesc pilele mai sus descrise, cuprinsă între 0,05 și 0,35 V.

Dar stabilirea acestor diferențe de potențial se face uneori foarte încet, și au trebuit multe precauții și multă perseverență pentru a fi realizate.

În aceeași ordine de idei, Galileu, într-unul din celebrele sale dialoguri, istorisește desigur în glumă, că un filozof aristotelian, asistând la o demonstrație de anatomie pe cadavru, exclamă :

Mi-ați dovedit atât de vizibil că nervii omului își au originea în creier, încît aș fi obligat să cred că este în adevăr așa, dacă textele lui Aristotel n-ar spune explicit că nervii ies din inimă.

## CAPITOLUL XVI

### ROLUL DETERMINANT AL ELECTRONILOR ÎN TOATE PILELE ELECTRICE

204. Forța electromotoare a pilelor găsește — după cum s-a văzut de mai multe ori în cele de mai sus — o explicație generală simplă și intuitivă, care se poate rezuma după cum urmează :

În toate pilele electrice, oricare le-ar fi structura — pile de concentrație, pile chimice, termice, de agitație, de gravitație etc. — fenomenul esențial este stabilirea unei diferențe de concentrație (presiune osmotică) a electronilor în jurul celor doi electrozi ai pilei, și menținerea acestei diferențe în timpul funcționării ei.

Electronii circulă în firul care leagă electrozii, de la electrodul negativ, unde concentrația este cea mai mare, la electrodul pozitiv.

Pe scurt : *toate pilele electrice sînt pile de concentrație cu electroni*. Diferența de concentrație a electronilor la electrozii unei pile este deseori datorită naturii electrolitilor în contact cu electrozii :

Pile cu electroliti acizi sau bazici de concentrații deosebite.

Pile de concentrație cu gaze, hidrogen, oxigen, halogeni etc.

Pile de concentrație cu săruri.

Pila cu oxigen - hidrogen (Grove).

Pila cu acid - bază (Becquerel) etc.

În toate aceste pile concentrațiile soluțiilor, sau ale gazelor dizolvate, tind să se egaleze și f.e.m. să scadă ; pentru a o menține, trebuie reînnoite soluțiile.



În pilele chimice, Volta, Daniell, Bunsen etc. diferența de concentrație a electronilor este menținută, cînd pilele debitează, prin reacții chimice.

Numai în pilele K, mai sus descrise, concentrațiile revin automat la valorile inițiale, dacă pilele sînt lăsate suficient în repaus.

#### COMPARAȚIE CU DESTINDEREA UNUI GAZ

**209.** Expresia f.e.m. a unei pile în funcție de concentrațiile  $[\bar{e}]_1$ ,  $[\bar{e}]_2$  în vecinătatea imediată a electrozilor, deci energia produsă prin debitarea unui coulomb

$$E = RT \ln \frac{[\bar{e}]_1}{[\bar{e}]_2}$$

este analogă cu expresia energiei produsă de unitatea de masă a unui gaz trecînd, reversibil, la temperatură constantă, dintr-un rezervor de presiune  $p_1$  în altul de presiune  $p_2$ .

$$W = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Este însă de observat că, deși expresia energiei este aceeași în ambele cazuri  $[\bar{e}]_1$  și  $[\bar{e}]_2$  nu sînt analoge cu  $p_1$ ,  $p_2$  pentru că în cazul gazului, în conducta de legătură între cele două rezervoare (sau de-a lungul paletelor unei turbine), presiunea variază liniar de la  $p_1$  la  $p_2$ ; în firul de legătură între polii pilei (sau de-a lungul firului indus al unui motordinamo) concentrația  $[\bar{e}]_m$  a electronilor este constantă, iar potențialul lor  $V$  este acela care variază liniar de la

$$V_1 = RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_1} \text{ la } V_2 = RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_2}$$

#### DESPRE NOTIUNEA DE OXIDARE ȘI REDUCERE ÎN SOLUȚII APOASE

**210.** Se înțelege prin oxidarea unei substanțe :

- fie un adaos de oxigen,
- fie o scădere de hidrogen,
- fie o scădere de electroni.

Fenomenele inverse constituiesc reducerea.

Oxidarea este produsă de mediile oxidante.

Reducerea este produsă de mediile reducătoare.

Mijlocul pentru a aprecia forța oxidantă sau reducătoare a unei soluții 1 în raport cu altă soluție 2, este formarea unei pile electrice cu electrozi identici inatacabili (spre exemplu platină platinată), electrolizii fiind cele două soluții 1, 2.

Soluția oxidantă se va găsi la polul pozitiv al pilei, soluția mai puțin oxidantă sau reducătoare se va găsi la polul negativ.

Potrivit teoriei noastre f.e.m. a pilei este

$$E = RT \ln \frac{[\bar{e}]_1}{[\bar{e}]_2}$$

$[\bar{e}]_1$ ,  $[\bar{e}]_2$  fiind concentrațiile electronilor în soluțiile 1, 2; electrodul pozitiv al pilei găsindu-se în soluția de cea mai mică concentrație; dacă  $[\bar{e}]_1 < [\bar{e}]_2$ , soluția 1 este oxidantă în raport cu soluția 2 sau 2 este reducătoare în raport cu 1.

Astfel o soluție este cu atât mai oxidantă cu cît conține mai puțini electroni.

Concentrația  $[\bar{e}]$  a electronilor unei soluții, caracterizează soluția din punctul de vedere oxidare-reducere, și f.e.m.  $E$  măsoară afinitatea între cele două soluții.

Aceste concluzii concordă cu bazele teoriei noastre :

Soluțiile acide, acelea conținînd oxigen sau halogeni, conțin puțini electroni, sînt oxidante.

Soluțiile bazice, acelea conținînd hidrogen, au mulți electroni și sînt reducătoare.

Dar există, natural, un șir neînterupt de soluții cu conținut de electroni crescînd, de la acidul azotic concentrat și soluțiile concentrate de halogeni aproape lipsite de electroni, care se găsesc la extremitatea oxidantă, pînă la soluțiile bazice concentrate conținînd hidrogen, care se găsesc la extremitatea reducătoare; fiecare soluție este oxidantă pentru soluția ce o urmează cu mai mulți electroni, și reducătoare față de soluția ce o precede cu mai puțini electroni.

## POLARIZAREA ȘI DEPOLARIZAREA PILELOR

## POLARIZAREA

211. Potrivit teoriei electronice, f.e.m. a oricărei pile este

$$E = RT \ln \frac{[\bar{e}]_a}{[\bar{e}]_c},$$

unde  $[\bar{e}]_a$ ,  $[\bar{e}]_c$  sînt concentrațiile electronilor, în vecinătatea imediată a electrozilor.

În timpul funcționării pilei:

Polarizarea *catodică* constă în creșterea concentrației  $[\bar{e}]_c$  prin sosirea electronilor, prin firul de legătură dintre electrozi, la catod.

Polarizarea *anodică* constă în scăderea concentrației  $[\bar{e}]_a$  prin plecarea electronilor prin firul de legătură, de la anod.

Fiecare din aceste polarizări, se traduce printr-o scădere a f.e.m. a pilei, potrivit formulei de mai sus.

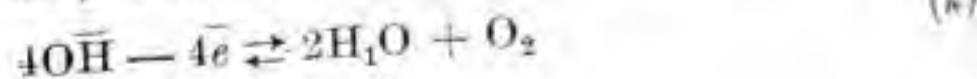
212. Polarizarea catodică, adică creșterea concentrației  $[\bar{e}]_c$  este mai totdeauna însoțită de apariția hidrogenului la catod (fig. 45)



de unde

$$[\bar{e}]_c = K_H \frac{[H_2]^{\frac{1}{2}}}{[H^+]} \quad (j)$$

$[\bar{e}]_c$  crește cu  $[H_2]$ .  
Polarizarea anodică, adică scăderea concentrației  $[\bar{e}]_a$ , este mai totdeauna însoțită de apariția oxigenului la anod (fig. 45)



de unde

$$[\bar{e}]_a = K_O \frac{[OH^-]^{\frac{1}{4}}}{[O_2]^{\frac{1}{4}}} \quad (l)$$

$[\bar{e}]_a$  scade cînd crește  $[O_2]$ .

S-ar putea deduce, din cele de mai sus, că în teoria clasică bazată pe noțiunea de electrod gazos, că, cauza imediată a polarizării ar fi apariția gazelor  $H_2$ ,  $O_2$ , la electrozi.

În realitate, la catod (fig. 45), cea mai mare parte  $A$  a ionilor  $H^+$ , ce se îndreaptă spre catod, sînt neutralizați de electronii  $\bar{e}$  ieșind din catod, potrivit formulei (i), dar hidrogenul care

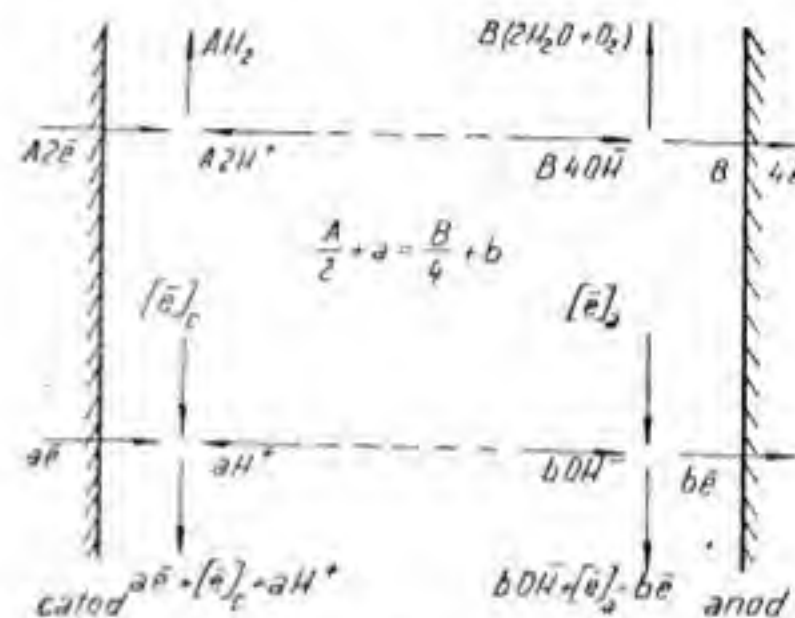


Fig. 45

rezultă nu contribuie, în nici o măsură, la polarizarea catodului, prezența lui semnalează numai, polarizarea.

Numai o mică parte  $a$ , din ionii  $H^+$ , nu sînt neutralizați și rămîn sub această formă, împreună cu numărul corespunzător  $a$  de electroni  $\bar{e}$ ; acest număr de electroni mărește concentrația  $[\bar{e}]_c$ , și provoacă polarizarea catodică; valoarea lui  $[\bar{e}]_c$  fiind dată de formula (j) în care  $[H^+]$ ,  $[\bar{e}]$ ,  $[H_2]$  sînt concentrațiile totale ale acestor corpusculi în vecinătatea catodului.

La anod (fig. 45), cea mai mare parte  $B$  a ionilor  $OH^-$  (sau alții asemănători) ce se îndreaptă spre anod, pierd electronul  $\bar{e}$  (care pleacă prin firul de legătură) potrivit formulei (k), dar oxigenul care rezultă nu contribuie în nici o măsură la polarizarea anodului, prezența lui semnalează, numai, polarizarea.

Numai o mică parte  $b$  din ionii  $OH^-$ , nu-și pierde electronul și rămîn sub această formă, iar numărul corespunzător  $b$  de electroni care pleacă prin firul de legătură micșorează cu  $b$



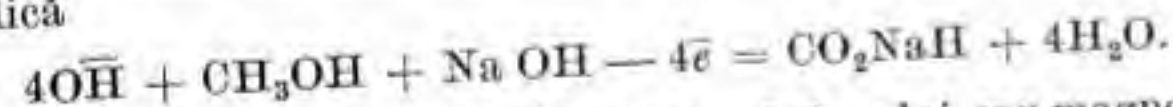
concentrația  $[\bar{e}]_a$  și provoacă polarizarea anodică; valoarea lui  $[\bar{e}]_a$  fiind dată de formula (I), în care  $[\bar{e}]_a$ ,  $[\text{OH}]$ ,  $[\text{O}_2]$  sînt concentrațiile totale ale acestor corpuseuli în vecinătatea anodului.

### DEPOLARIZAREA

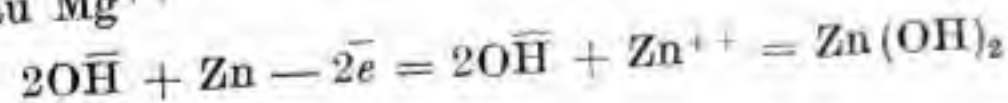
**213.** Depolarizarea catodică se face, în general, prin introducerea în electrolit a oxigenului sau a unui oxidant.

În timpul repausului pilei, oxigenul formează cu electronii aflați în electrolit ioni  $\text{OH}$  ( $\text{O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}$ ), micșorînd concentrația  $[\bar{e}]_c$  și mărinđ f.e.m. a pilei. În timpul funcționării pilei, ioni  $\text{OH}$  (formați și cu electronii sosinđ prin firul de legătură), neutralizează ioni  $\text{H}^+$  ( $\text{H}^+ + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}$ ), împiedicînd atît formarea hidrogenului cît și mărireá concentrației  $[\bar{e}]$ . Așadar, oxigenul introdus împiedică polarizarea, dar nu o distruge după ce s-a format, astfel că numele propriu al oxidantului ar fi *antipolarizant* și nu *depolarizant*.

Depolarizarea anodică se face — cînd este vorba de un anod inatacabil — printr-un electrolit reductor, cum este cazul pilei cu alcool, descrisă în § 301, unde electrolitul anodic este o soluție de sodă și alcool. Acest electrolit distruge ioni  $\text{OH}$  ce se îndreaptă spre anod, împiedicînd atît formarea oxigenului cît și scăderea concentrației  $[\bar{e}]_a$ ; împiedică deci polarizarea anodică



Cînd anodul este atacabil, ca în cazul zincului sau magneziului, polarizarea anodică este împiedicată prin formarea ionilor  $\text{Zn}^{++}$  sau  $\text{Mg}^{++}$



### CAPITOLUL XVII

## SUPRATENSIUNEA ÎN ELECTROLIZĂ

**214.** Căuza fenomenului de supratensiune, de mare însemnătate industrială, nu este încă bine cunoscută; explicațiile care s-au dat asupra acestei cauze, între care se găsește și o explicație a noastră, nu sînt satisfăcătoare.

Chestiunea, fiind dată importanța ei, a fost discutată într-o reuniune specială internațională, ținută la Paris, în mai 1951, din inițiativa Societății de chimie fizică. Nu cunoaștem rezultatele acestei reuniuni.

Noile cercetări ce am întreprins ne-au condus la explicația expusă în această lucrare, explicație care este o consecință a teoriei noastre asupra diferenței de potențial de contact, și corespunde cît se poate de bine experienței.

### SUPRATENSIUNEA HIDROGENULUI SAU CATODICĂ

**215.** Să considerăm (fig. 46), o lamă metalică introdusă într-o soluție, spre exemplu de acid sulfuric. Să facem să treacă, prin această lamă servind drept catod, un curent de densitate  $i$ , provocînd o degajare de hidrogen la suprafața lamei.

Se numește, de obicei, supratensiune catodică,  $E_c^s$ , diferența între f.e.m.  $E_c$ , necesară pentru a face să treacă curentul  $i$  prin acest catod și f.e.m.  $E_c^r$ , necesară pentru a face să treacă același curent  $i$ , printr-un catod reversibil așezat în același electrolit

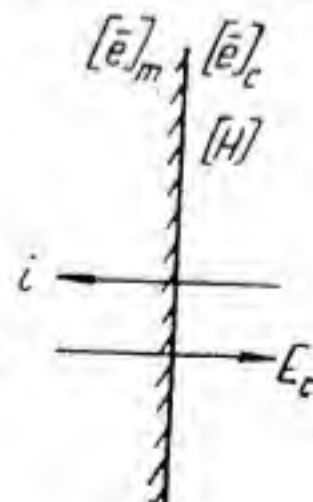


Fig. 46

$$E_c^s = E_c - E_c^r$$

## DETERMINAREA FORȚEI ELECTROMOTOARE

216. Potrivit teoriei noastre, § 8—23, f.e.m.  $E_c$  care se opune trecerii curentului de densitate  $i$  are drept expresie

$$E_c = \tau - RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_e}, \quad (62)$$

unde

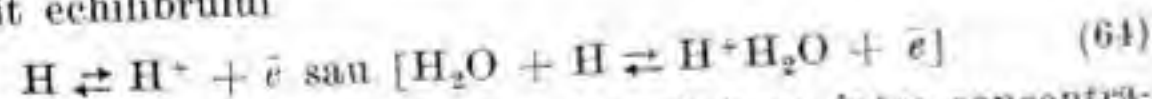
$[\bar{e}]_m$  este concentrația electronilor în metal,  
 $[\bar{e}]_e$  — concentrația electronilor în electrolit,  
 $\tau$  — variația energiei potențiale a echivalentului electrochimic de electroni cînd trec din metal în electrolit,  
 $R$  — constanta gazelor relativă la un echivalent electrochimic,  
 $T = 291$ , temperatura absolută a camerei, presupusă constantă ( $18^\circ$ ),  
 $RT = 0,025$ .

Avînd în vedere că,  $\tau$ ,  $RT$ ,  $[\bar{e}]_m$  sînt constante, relația precedentă devine

$$E_c = a + RT \ln [\bar{e}]_e, \quad (63)$$

$a$  fiind o constantă.

217. După teoria noastră, electronii  $\bar{e}$  din electrolitul conținînd în soluție hidrogen sub formă atomică, în cantitate notabilă, provin aproape în totalitatea lor, din disociația atomilor, potrivit echilibrului



de unde, prin aplicarea legii maselor, obținem între concentrațiile  $[H]$  și  $[\bar{e}]$  ale atomilor și ale electronilor din vecinătatea catodului, relația

$$[H] = K[H^+][\bar{e}]_e$$

observînd că, concentrația ionilor de hidrogen  $[H^+]$  poate fi considerată constantă și egală cu concentrația  $C$  a acidului, presupus complet disociat; deducem din relația precedentă,

$$[\bar{e}]_e = \frac{[H]}{KC} \quad (65)$$

(am neglijat electronii proveniți din disociația ionilor  $OH^-$ , existenți, în număr mic în soluția de acid, astfel că  $[\bar{e}]_e$  nu se anulează o dată cu  $[H]$ ).

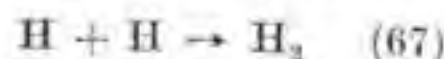
Înlocuind în (63) pe  $[\bar{e}]_e$  cu valoarea sa din (65), obținem

$$E_c = \frac{a - RT \ln KC}{b} + RT \ln [H] = b + RT \ln [H]. \quad (66)$$

Toate particularitățile f.e.m.  $E_c$  deci și ale supratensiunii se explică prin variația concentrației  $[H]$  cu natura metalului catodic și cu densitatea de curent.

218. Să examinăm, așadar, modul de formare al concentrației  $[H]$  și dependența sa de densitate de curent  $i$  și de natura metalului catodic.

După stabilirea unui regim permanent, în timpul trecerii curentului de densitate  $i$ , hidrogenul apare la catod, sub formă de atomi  $H$ , în număr proporțional cu  $i$ ; dar acești atomi tind să formeze molecule, potrivit reacției



Atît atomii cît și moleculele de hidrogen, tind să difuzeze spre interiorul electrolitului, atomii sfîrșind toți, prin a forma molecule, care la rîndul lor se aglomerează, dînd naștere la bulle de hidrogen ce se vîd apărînd la catod. Figura 47 reprezintă schema acestui proces.

În vecinătatea catodului se găsește, astfel, un amestec de atomi  $H$  și de molecule  $H_2$ ; dar care este valoarea concentrației  $[H]$ ?

Concentrația  $[H]$  depinde de viteza reacției (67), cînd această viteză crește, mai mulți atomi trec în stare moleculară, deci  $[H]$  scade. Viteza reacției crește cu concentrația ameste-

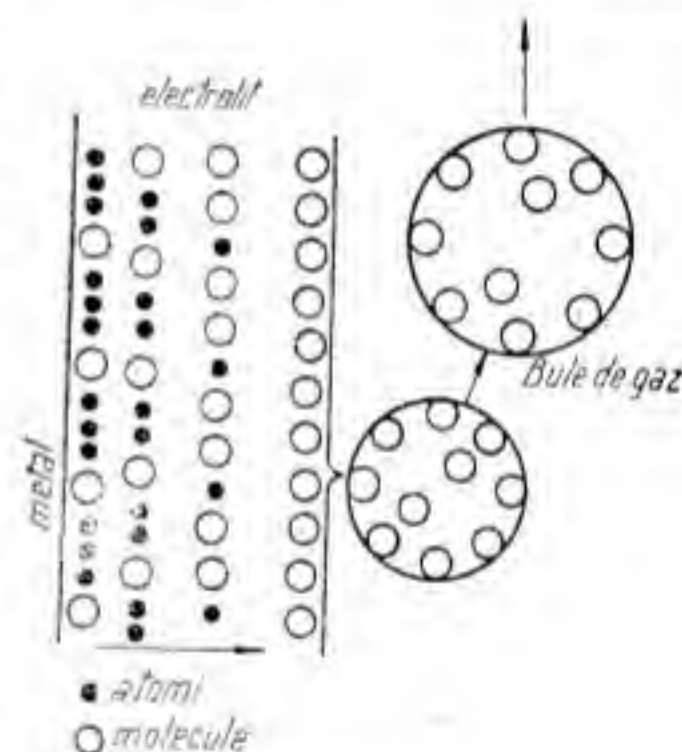


Fig. 47



căului de H și  $H_2$ , rezultă deci că  $[H]$  scade cînd concentrația acestui amestec crește.

Concentrația amestecului de H și  $H_2$  crește, evident, cu densitatea de curent  $i$ , dar concentrația amestecului depinde și de natura metalului catodic și de starea fizică a suprafeței catodului; lucie sau mai mult sau mai puțin grăunțoasă. Se știe, în adevăr, că metalele absorb, adică condensează la suprafața lor, gazele din electrolit în proporție mai mare sau mai mică potrivit naturii lor și stării fizice a suprafeței în contact cu electrolitul.

Pentru un același metal, concentrațiile  $[H]$  și  $[H_2]$  cresc cu densitatea de curent  $i$ ; iar pentru un același curent  $i$ , concentrația  $[H]$  scade cînd crește facultatea de absorbție a gazelor din electrolit, de către suprafața metalului catodic, căci prin aceasta crește concentrația amestecului de H și  $H_2$ .

În rezumat, concentrația  $[H]$ , deci supratensiunea (formula (66)), este determinată pe de o parte de densitatea de curent  $i$ , iar pe de altă parte, de natura și starea fizică a suprafeței catodului.

Supratensiunea catodică crește cu densitatea curentului și scade cînd crește aptitudinea metalului catodic de a condensa la suprafața sa, gazele din electrolit.

Aceasta este explicația fenomenelor ce se petrec la catod, în electroliza apei; aceasta este explicația *calitativă*, a supratensiunii catodice.

**219.** Nu există nici un mijloc, în afară de ipoteze sugerate de experiență și verificate de experiență prin consecințele lor, pentru a determina teoretic, valoarea concentrației  $[H]$ , a atomilor de hidrogen din vecinătatea catodului, în funcție de densitatea de curent  $i$ , și de aptitudinea suprafeței catodului de a condensa gazele din electrolit.

Suntem conduși a adopta, drept ipoteză, relația

$$[H] = \beta i^{m'}, \quad (68)$$

în care  $\beta$  și  $m'$  sînt două constante care depind de natura metalului catodic, și de starea fizică a suprafeței catodului.

Înlocuind în (66) pe  $[H]$ , cu valoarea sa (68) obținem

$$E_c = \underbrace{b + RT \ln \beta}_{A_c} + m' RT \ln i, \quad (69)$$

sau

$$E_c = A_c + m' RT \ln i \quad (70)$$

Dar l.e.m.  $E_c'$ , care se opune la trecerea curentului prin catodul reversibil, are aceeași formă,

$$E_c' = A_r + r RT \ln i. \quad (71)$$

Avem deci pentru supratensiunea  $E_c''$ ,

$$E_c'' = E_c - E_c' = \underbrace{A_c - A_r}_A + \underbrace{R T (m' - r)}_m \ln i,$$

sau,

$$E_c'' = A + m \ln i \quad (72)$$

constantele  $A$  și  $m$ , urmînd a fi determinate experimental.

**220.** Să considerăm intervalul cuprins între densitățile de curent  $i_1$ ,  $i_2$  și supratensiunile respective  $E_c''^1$ ,  $E_c''^2$  avem relațiile

$$E_c''^1 = A + m \ln i_1, \quad (73)$$

$$E_c''^2 = A + m \ln i_2, \quad (74)$$

din (73) și (74), obținem

$$m = \frac{E_c''^2 - E_c''^1}{\ln \frac{i_2}{i_1}}, \quad (75)$$

iar din (72) și (73), pentru supratensiunea,  $E_c''^1$ , corespunzînd unei densități de curent  $i$ , cuprinsă între  $i_1$  și  $i_2$ , obținem

$$E_c''^1 = E_c''^2 + m \ln \frac{i}{i_2} \quad (76)$$

cu  $m$  dat de relația (75).

Aceasta, (76), este formula la care conduce teoria noastră, în cazul supratensiunii catodice, și care trebuie confruntată cu experiența.

## VERIFICĂRI EXPERIMENTALE

**221.** Pentru această confruntare vom adopta calea grafică. Ne vom servi de datele din *International Criticals Tables* care cuprind supratensiunile observate experimental pentru mai toate metalele uzuale și pentru următoarele densități de curent, exprimate în miliamper pe centimetrul pătrat de electrod:

0,1; 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100; 200; 500; 1000; 1500 mA/cm<sup>2</sup>, electrolitul fiind o soluție de acid sulfuric pentru supratensiunea catodică și o soluție de hidroxid de potasiu pentru supratensiunea anodică.

Aceste date sînt reproduse în tablourile nr. 6 și 7.

Să construim pentru fiecare metal o diagramă (fig. 48) conținînd punctele experimental obținute, punînd în abscisă logaritmi naturali ai densităților de curent  $i$ , iar în ordonată supratensiunile observate din tabloul nr. 6.

Observăm atunci că ordonatele punctelor experimentale variază în adevăr, cu mare aproximație, liniar în raport cu  $\ln i$ , potrivit ecuației (73), dar că pentru majoritatea metalelor, punctele experimentale nu sînt așezate pe aceeași dreaptă, ci pe două sau trei segmente de dreaptă de înclinări deosebite.

Tablou

$i$ mA/cm <sup>2</sup>	$\ln i$	Pt—Pt V m	Pt lucie V m	Aur V m	Metal M V m
0,1	-2,3	0,0034	0,024	0,122	0,191
1	0,0	,0154		,241	,275
2	0,69				,302
5	1,61	,0272	,051	,332	,339
10	2,30	,0300		,390	,385
50	3,91	,0376		,507	,535
100	4,60	,0405	,186	,588	,624
200	5,30	,0420		,668	,711
500	6,22	,0446		,770	,862
1 000	6,90	,0483	,355	,798	1,072
1 500	7,31	,0495		,807	1,210

$$E_c^{s2} = E_c^{s1} + m \ln \frac{i}{i_1} \text{ în care } m = \frac{E_c^{s2} - E_c^{s1}}{\ln \frac{i_2}{i_1}}$$

Să trasăm deci, pe această diagramă, unul sau mai multe segmente de dreaptă, care să încadreze cit mai bine punctele experimentale.

Pentru ca liniile astfel obținute să nu se întretaie, ordonatele relative la platină platinată, aur, argint, grafit, sînt socotite de la nivelul inferior  $A$ ; cele relative la platină lucie, metal M, fier, alamă, nichel, de la nivelul  $B$ ; iar cele relative la cupru, de la nivelul  $C$ .

Pentru platina platinată, supratensiunile sînt foarte mici, iar scara adoptată pentru celelalte metale — 1 cm pentru 0,1 V — ar fi fost nepotrivită, de aceea ordonatele respective au fost multiplicat cu 10.

Fiecare din segmentele de dreaptă reprezintă o ecuație (76), iar ansamblul lor reprezintă linia noastră teoretică.

**222.** O simplă privire asupra diagramelor evidențiază exactitatea formulei (76), deci a teoriei noastre, în cazul metalelor și în limitele de densitate de curent  $i$ , figurînd în diagrama din figura 48 și în tabloul nr. 6.

Din totalul de 82 puncte experimentale,

38 coincid perfect sau aproape perfect cu linia teoretică,

37 au abateri mai mici de 0,01 V,

4 au abateri între 0,01 și 0,03 V,

3 au abateri de circa 0,07 V, datorite vădit unor erori experimentale.

Aceste abateri sînt neînsemnate și neașteptat de mici fiind date dificultățile măsurărilor de supratensiune, deci posibilitățile unor erori, pe care autorul tablourilor mai sus menționate, le socotește la nu mai puțin de 0,05 V.

nr. 6

Argint V m	Fier V m	Cupru V m	Alamă V m	Nichel V m	Crafit V m
0,298	0,404	0,351	0,383	0,563	0,600
,475		,479	,497		,652
,692		,548	,535		,725
,762	,502	,584	,596	,705	,779
,830			,646		,903
,875			,801		,977
,938	,818	,891	,910	,890	1,079
1,030		,988	1,109		1,171
1,089		1,186			



Aceste abateri neînsemnate dovedesc, reciproc, și exactitatea cu care au fost măsurate, aproape toate supratensiunile figurînd în diagramă.

**223.** Exactitatea formulei (76) se verifică și direct prin calcul cu ajutorul tabloului nr. 6; iată cîteva exemple:

Pentru punctul teoretic corespunzînd la  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ , pentru cupru se obține

$$\begin{aligned} E_c^{5 \text{ (cupru)}} \text{ teoretic} &= 0,351 + 0,0505 (1,61 + 2,30) = 0,548 \text{ V} \\ E_c^{5 \text{ (cupru)}} \text{ experimental} &= 0,548 \text{ „} \\ \text{diferența} &= 0,000 \end{aligned}$$

Pentru alte puncte teoretice:

$$\begin{aligned} E_c^{500 \text{ (Pt lucie)}} \text{ teoretic} &= 0,186 + 0,171 (6,22 - 3,91) = 0,581 \text{ V} \\ E_c^{500 \text{ (Pt lucie)}} \text{ experimental} &= 0,573 \text{ „} \\ \text{diferența} &= 0,008 \text{ „} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_c^2 \text{ (metal M)} \text{ teoretic} &= 0,191 + 0,0418 (0,69 + 2,30) = 0,316 \text{ „} \\ E_c^2 \text{ (metal M)} \text{ experimental} &= 0,302 \text{ „} \\ \text{diferența} &= 0,014 \text{ „} \end{aligned}$$

Observații relative la diagrama din figura 48

**224.** Aspectul diagramelor și cifrele din tabloul nr. 6, sugerează următoarele observații conforme cu teoria noastră.

a) Faptul că pentru mai toate metalele diagramele cuprind două sau trei segmente de dreaptă de înclinație, în general crescîndă, înseamnă că în intervalul dintre două segmente consecutive, suprafața catodului este alterată mai profund (poate chimic) de către atomii de hidrogen adsorbiți, modificarea puterii catalizatoare avînd un caracter mai permanent.

b) Variația bruscă și relativ mare a lui  $m$ , adică a înclinării a două segmente consecutive, nu reprezintă o realitate; această mare variație se datorește faptului că s-a pus în abscisă  $\ln i$  și nu  $i$ .

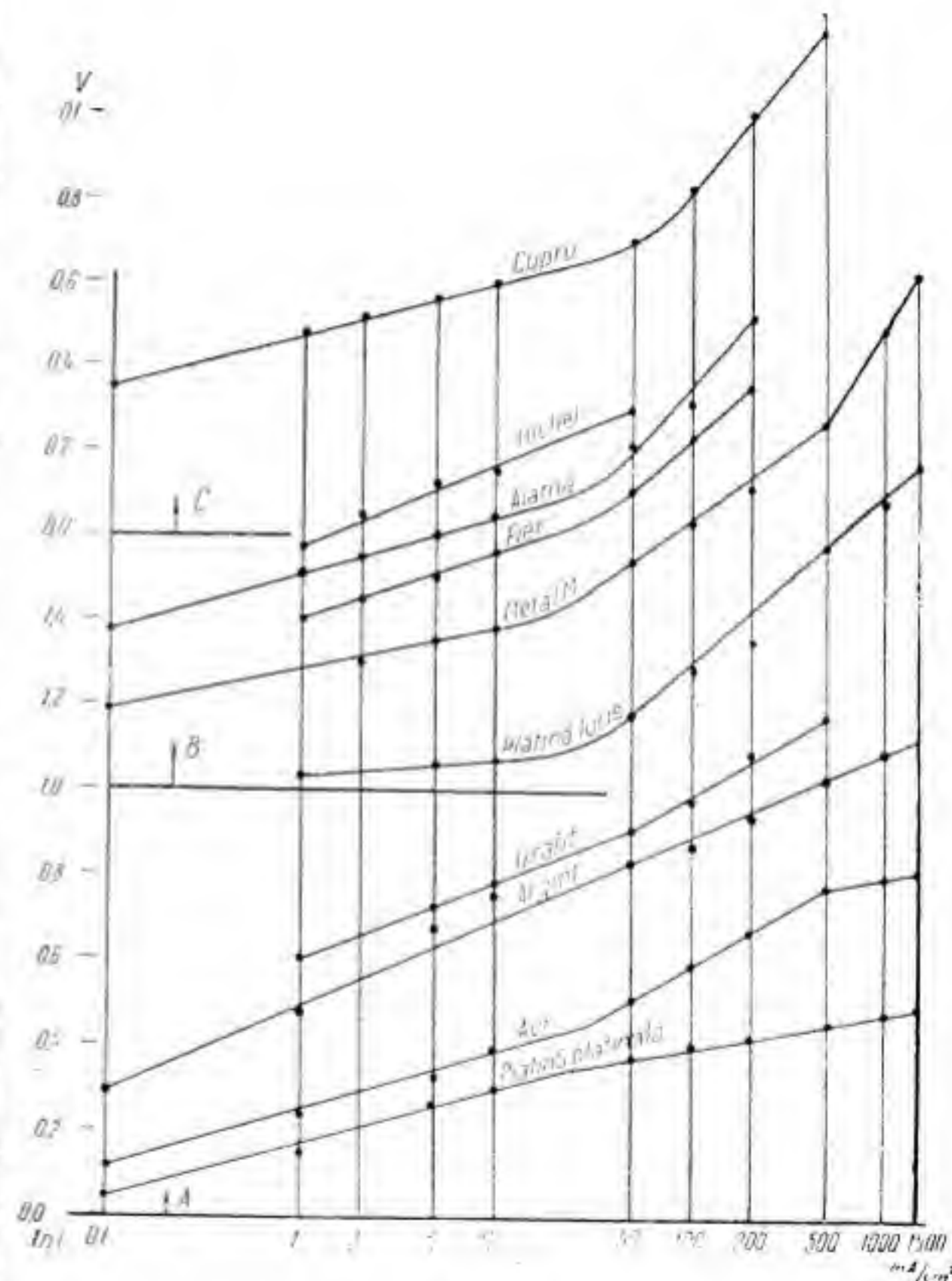


Fig. 48

Se poate demonstra că dacă s-ar construi diagrame cu  $i$  în abscisă, segmentele de dreaptă ar fi înlocuite cu curbe logaritmice care s-ar racorda sub un unghi de  $i$  ori mai mic decât al segmentelor.

## SUPRATENSIUNEA OXIGENULUI SAU ANODICĂ

225. Pentru oxigen vom repeta, adaptînd-o, procedura folosită pentru hidrogen, considerînd (fig. 49) un anod așezat într-o soluție alcalină.

Se numește supratensiune anodică,  $E_a^s$ , diferența între f.e.m.  $E_a$ , necesară pentru a face să treacă curentul de densitate  $i$  prin acest anod și f.e.m.  $E_a^r$ , necesară pentru a face să treacă același curent  $i$ , printr-un anod reversibil așezat în același electrolit și producînd aceeași degajare de oxigen

$$E_a^s = E_a - E_a^r$$

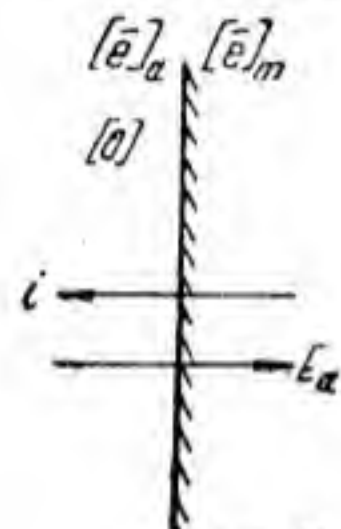


Fig. 49

### DETERMINAREA FORȚEI ELECTROMOTOARE $E_a$

226. F.e.m. anodică care se opune trecerii curentului de densitate  $i$ , are drept expresie

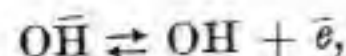
$$E_a = -\tau + RT \ln \frac{[\bar{e}]_m}{[\bar{e}]_a} \quad (77)$$

cu notațiile din formula (62), § 216.

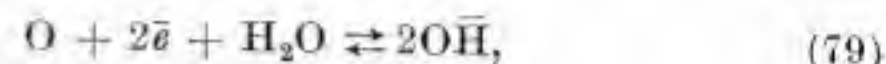
Avînd în vedere că  $\tau$ ,  $RT$ ,  $[\bar{e}]_m$  sînt constante la temperatură constantă, relația (77) se poate scrie,  $a$  fiind o constantă

$$E_a = a - RT \ln [\bar{e}]_a \quad (78)$$

După teoria noastră, în absența hidrogenului, electronii din electrolit, cînd acesta este o soluție alcalină, provin din disociația ionilor  $\text{OH}^-$



iar între atomii de oxigen, aflați în electrolit, și electroni se stabilește echilibrul



de unde, prin aplicarea legii maselor

$$[\text{O}] \cdot [\bar{e}]_a^2 = \alpha [\text{OH}^-]^2.$$

Observînd că, concentrația ionilor  $\text{OH}^-$  poate fi considerată constantă și egală cu concentrația  $C$  a hidroxidului de potasiu, presupus complet disociat, obținem din relația precedentă

$$[\bar{e}]_a = \alpha^{\frac{1}{2}} \frac{C}{[\text{O}]^{\frac{1}{2}}}. \quad (80)$$

Concentrația de oxigen  $C$  nu devine niciodată nulă, întrucît în lipsa oxigenului provenit din electroliză, există în electrolit slaba concentrație de oxigen provenit din echilibrul (79).

Înlocuind în relația (78) pe  $[\bar{e}]_a$  cu valoarea sa din (80), obținem

$$E_a = b + \frac{RT}{2} \ln [\text{O}]. \quad (81)$$

Toate particularitățile supratensiunii se explică prin variația concentrației  $[\text{O}]$  cu natura metalului anodic și cu densitatea de curent  $i$ .

227. Să examinăm modul de formație al concentrației  $[\text{O}]$ .

După stabilirea unui regim permanent, în timpul trecerii curentului de densitate  $i$ , oxigenul apare la anod sub formă de număr proporțional cu  $i$ .

Dar acești atomi tind să formeze și formează molecule, potrivit reacției



Atît atomii cît și moleculele, tind să difuzeze spre interiorul electrolitului, atomii sfîrșind toți, prin a forma molecule, care la rîndul lor se aglomerează, dînd naștere la bulele de oxigen, potrivit unei scheme analoge cu aceea din figura 47.

În vecinătatea anodului se găsește, astfel, un amestec de atomi  $\text{O}$  și de molecule  $\text{O}_2$ .



În baza unui raționament, în totul analog cu acela făcut în cazul hidrogenului, vom adopta drept ipoteză privitoare la relația dintre concentrația  $[O]$ , densitatea de curent  $i$  și natura metalului anodic, formula

$$[O] = \beta' i^{n'} \quad (83)$$

în care  $\beta'$  și  $n'$  sint două constante care depind de natura metalului anodic și de starea fizică a suprafeței anodului.

Înlocuind în (81) pe  $[O]$  cu valoarea sa (83), obținem

$$E_a = b + \underbrace{\frac{RT}{2} \ln \beta'}_{B_a} + \frac{RT}{2} n' \ln i,$$

sau,

$$E_a = B_a + \frac{RT}{2} n' \ln i. \quad (84)$$

Dar f.e.m.  $E_a'$  are aceeași formă

$$E_a' = B_r + \frac{RT}{2} r \ln i. \quad (85)$$

Tabloul

$i$ mA/cm <sup>2</sup>	$\ln i$	Pt—Pt V m	Nichel V m	Cupru V m
1	0,0	0,398	0,353	0,422
5	1,61	,480	,461	,546
10	2,30	,521	,519	,580
20	3,00	,561		,605
50	3,91	,605	,670	,637
100	4,60	,638	,726	,660
200	5,30		,775	,687
500	6,22	,705	,821	,735
1 000	6,90	,766	,853	,793
1 500	7,30	,786	,871	,836

$$E_a^{s2} = E_a^{s1} + n \ln \frac{i}{i_1} \text{ în care } n = \frac{E_a^{s2} - E_a^{s1}}{\ln \frac{i_2}{i_1}}$$

Avem deci pentru supratensiunea  $E_a^s$ ,

$$E_a^s = E_a - E_a' = \underbrace{B_a - B_r}_B + \underbrace{\frac{RT}{2} (n' - r)}_n \ln i,$$

sau

$$E_a^s = B + n \ln i. \quad (86)$$

228. Să considerăm intervalul cuprins între densitățile de curent,  $i_1$ ,  $i_2$ , și supratensiunile respective  $E_a^{s1}$ ,  $E_a^{s2}$  avem relațiile

$$E_a^{s1} = B + n \ln i_1, \quad (87)$$

$$E_a^{s2} = B + n \ln i_2. \quad (88)$$

Din (87) și (88), obținem

$$n = \frac{E_a^{s2} - E_a^{s1}}{\ln \frac{i_2}{i_1}} \quad (89)$$

iar din (86) și (87) pentru supratensiunea  $E_a^{s1}$ , corespunzând densității de curent  $i$ , cuprinsă între  $i_1$  și  $i_2$  obținem

$$E_a^{s1} = E_a^{s1} + n \ln \frac{i}{i_1} \quad (90)$$

cu  $n$  dat de formula (89).

nr. 7

Argint V m	Grafit V m	Pt lucie V m	Aur V m
0,580		0,72	
,674		,80	
,729	0,890	,85	0,927
,813	,963		,963
,912			,996
,984		1,16	1,064
1,038	1,091	1,28	1,244
1,080	1,142	1,34	
1,131	1,186	1,43	1,527
1,14	1,240	1,49	1,63
	1,282		1,68

**229.** Aceasta, (90), este formula la care conduce teoria noastră și care trebuie confruntată cu experiența.

Vom proceda ca pentru supratensiunea catodică.

Diagramele respective se găsesc în figura (59), iar datele din *International Critical Tables*, sînt înscrise în tabloul nr. 7.

Ordonatele relative la platina platinată, argint, grafit sînt socotite de la nivelul inferior A, iar cele relative la cupru, nichel, platină lucie sînt socotite de la nivelul B.

Diagramele evidențiază exactitatea formulei (90), deci a teoriei noastre, în cazul metalelor și în limitele densităților de curent  $i$  care figurează în diagrame și în tabloul nr. 7.

Din totalitatea de 61 puncte experimentale, 42 coincid perfect, sau aproape perfect, cu linia teoretică, 19 au abateri cuprinse între 0,01 și 0,02 V.

**230.** Exactitatea formulei (90) se verifică și prin calcul, cu ajutorul tabloului nr. 7; iată cîteva exemple:

Pentru punctul teoretic corespunzînd la  $i = 100 \text{ mA/cm}^2$ , pentru platina platinată, se obține

$$\begin{aligned} E_{a100}(\text{Pt-Pt}) \text{ teoretic} &= 0,398 + 0,053 \cdot 4,60 = 0,642 \text{ V} \\ E_{a100}(\text{Pt-Pt}) \text{ experimental} &= 0,638 \text{ " } \\ \text{diferența} &= 0,004 \text{ " } \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{a200}(\text{grafit}) \text{ teoretic} &= 0,896 + 0,077 (5,3 - 2,3) = 1,128 \\ E_{a200}(\text{grafit}) \text{ experimental} &= 1,142 \\ \text{diferența} &= 0,014 \end{aligned}$$

Aspectul diagramelor și cifrele din tabloul nr. 7 sugerează aceleași observații, ca în cazul supratensiunii catodice.

### TENSIUNILE ANODICE ȘI CATODICE PENTRU MICI DENSITĂȚI DE CURENT

**231.** După cum s-a văzut mai sus, supratensiunile măsurate și publicate în *International Critical Tables*, verifică cu mare exactitate teoria noastră. Aceste supratensiuni se referă la densități de curent mai mari de  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ , adică la

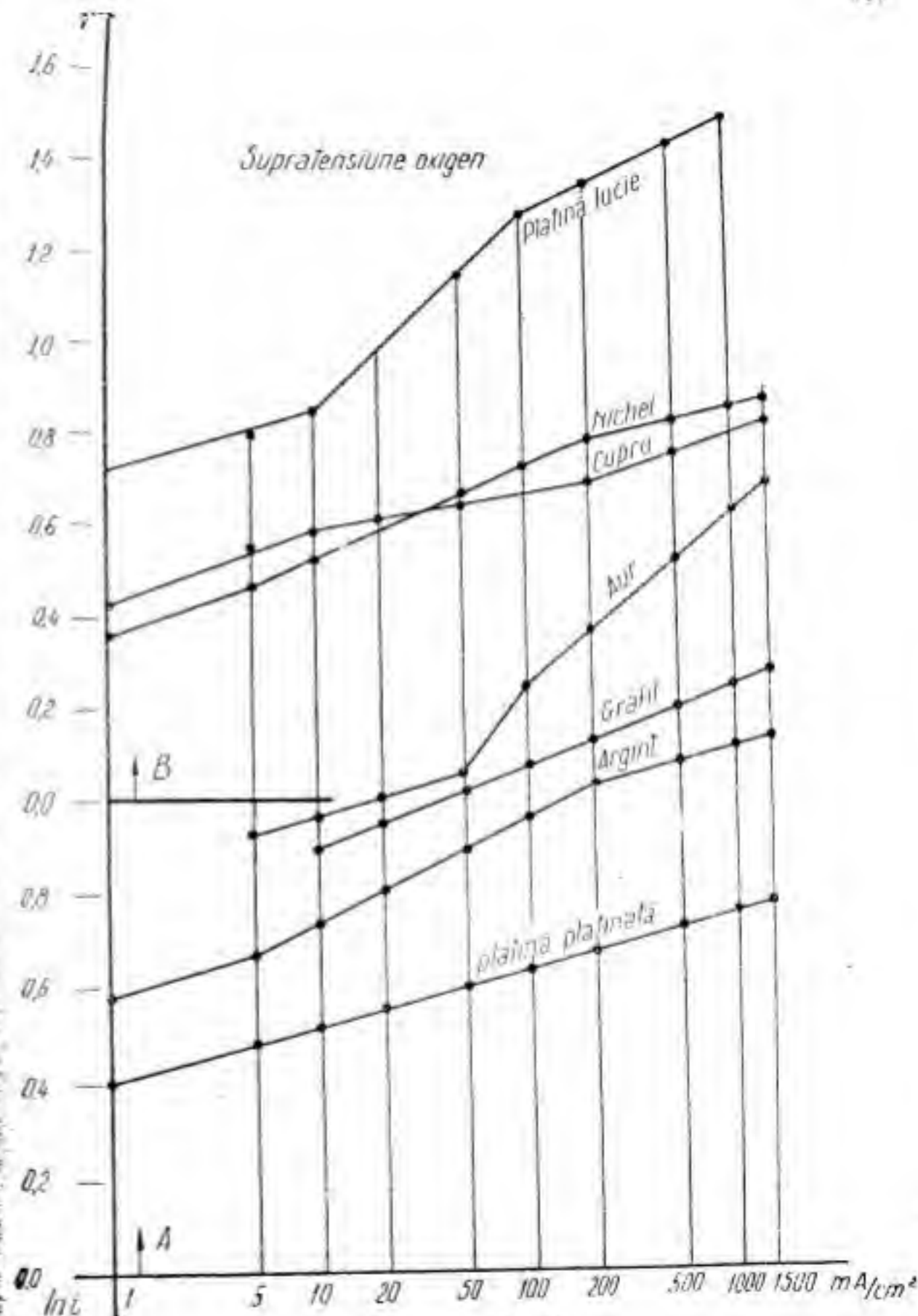


Fig. 50



densități care provoacă electroliza vizibilă, adică degajări vizibile de gaze la electrozi.

Dorința legitimă de a verifica teoria noastră prin propriile noastre experiențe, ne-a condus la studierea experimentală a tensiunilor anodice și catodice, începând de la densități mult mai mici ca acelea provocând electroliza vizibilă, și anume începând de la  $0,0038 \text{ mA/cm}^2$ , până la  $0,2 \text{ mA/cm}^2$ .

După câte știm acest interval al densităților de curent nu a fost încă studiat din acest punct de vedere.

Ne-am mărginit la electrozi de aur și platină platinată.

#### DISPOZITIV EXPERIMENTAL

**232.** Tensiunile anodice și catodice au fost măsurate în raport cu electrozi martori de platină platinată, așezați în aceeași soluție. Diferența de potențial între martori și electrodul de calomel, cu KCl normal este de  $532 \text{ mV}$ , martorul fiind pozitiv.

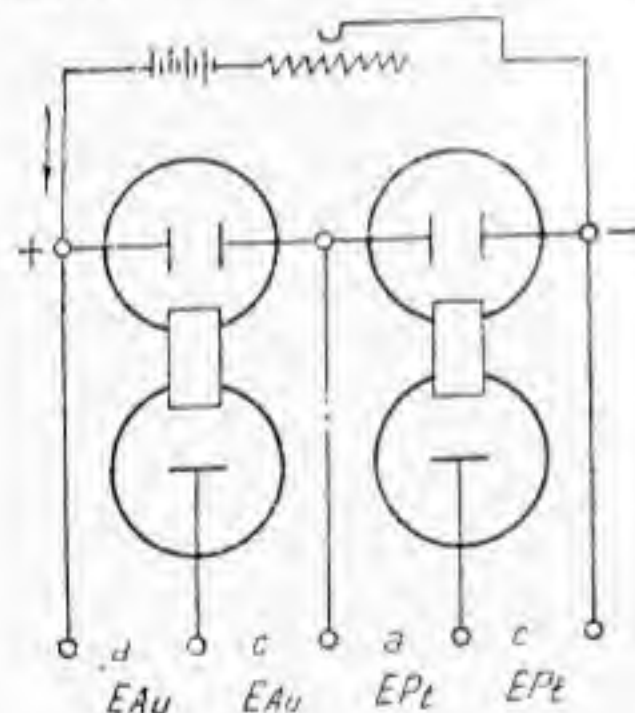


Fig. 51

Dispozitivul experimental este acela din figura 51.

Electrozii de aur și platină platinată au dimensiunile de  $2 \times 1,2 \times 2,5 = 6 \text{ cm}^2$  și sunt așezați în soluție de acid sulfuric  $5\%$  în volume, conținută în pahare de  $7 \text{ cm}$  diametru și  $10 \text{ cm}$  înălțime. Distanța între electrozi este de circa  $25 \text{ mm}$ .

Electrozii martori au dimensiunile de  $1,2 \times 2,5 \text{ cm}^2$  și sunt așezați în aceeași so-

luție și în pahare identice cu cele de mai sus.

Legăturile între soluțiile electrozilor și soluțiile martorilor sunt făcute prin bande de hirtie de filtru.

#### EXPERIENȚELE

**233.** După platinarea electrozilor de platină și după curățirea electrozilor de aur prin menținerea lor în acid azotic, fiecare pereche de electrozi este scurtcircuitată și menținută

cîteva zile în soluție sulfurică, pentru a obține astfel identitatea electrozilor. Se procedează în mod analog cu electrozii martori.

**234.** Pentru rapiditatea măsurărilor și compararea lor, cele două voltmetre sînt puse în serie, astfel că același curent străbate cei patru electrozi.

Curentul a variat între  $0,023$  și  $1,2 \text{ mA}$ , corespunzînd la densități de curent cuprinse între  $3,8$  și  $200 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ .

Pentru aceste mici densități de curent, tensiunea se ridică încet, cu atît mai încet cu cît densitatea este mai mică. Pentru densitatea de  $3,8 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ , tensiunea nu ajunge la valoarea definitivă decît după cel puțin o oră.

Tensiunile sînt măsurate cu potențiometru, cu o precizie de  $\pm 0,001 \text{ V}$ , cu totul suficientă avînd în vedere oarecare instabilitate a tensiunilor în timpul măsurărilor.

#### REZULTATELE

**235.** Rezultatele măsurărilor sînt trecute în tabloul nr. 8 și în figura 52.

În figura 52, pentru ca diagramele să nu se întretaie, ordonatele reprezentînd tensiunile, sînt socotite începînd de la nivele diferite:

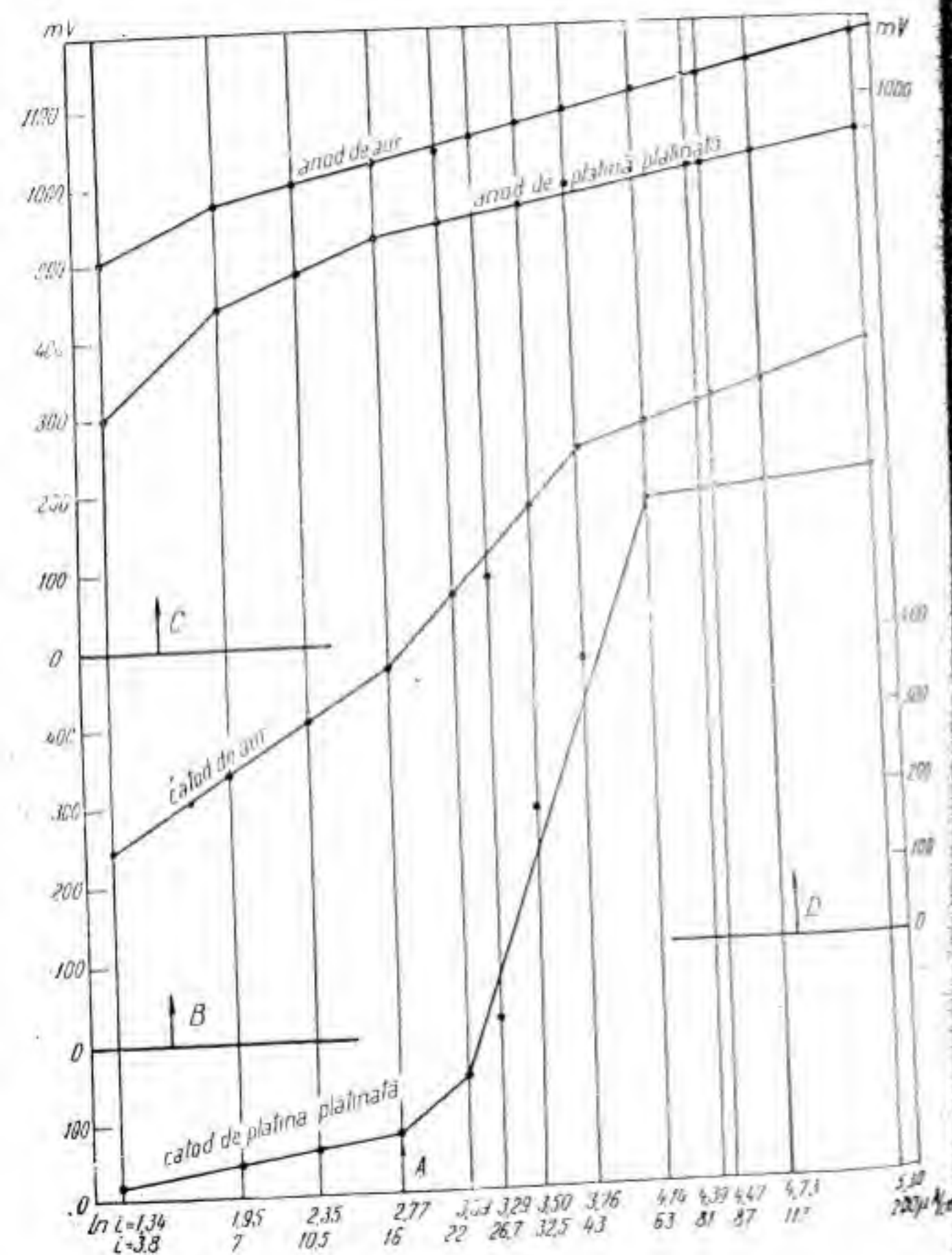
- pentru catodul de platină platinată de la nivelul *A*;
- pentru catodul de aur de la nivelul *B*;
- pentru anodul de platină platinată de la nivelul *C*;
- pentru anodul de aur de la nivelul *D*.

În prima coloană a tabloului nr. 8 sînt trecute densitățile de curent  $i$ , exprimate în microamperi/centimetrul pătrat; în coloana a 2-a, în  $i$ ; în coloana a 3-a, tensiunile anodului de aur, în milivolți; în coloana a 5-a, tensiunile catodului de aur; în coloana a 6-a, tensiunile anodului de platină platinată; în coloana a 8-a, tensiunile catodului de platină platinată.

După cum se vede din tabloul nr. 8 și figura 52, rezultatele experimentale coincid cu previziunile teoretice (ecuațiile (76) și (90)), aproape tot așa de bine ca în cazul densităților de curent care produc electroliza vizibilă, punctele experimentale se găsesc pe segmente de drepte, variația tensiunilor este liniară în raport cu logaritmul densității de curent. Aceasta pentru tensiunile anodice.

Tensiunea catodului de aur verifică de asemenea, destul de bine teoria; mai puțin bine tensiunea catodului de platină,

Tabloul nr. 8



1	2	3	4	5	6	7	8
$i$ $\mu A/cm^2$	$\ln i$	Aur			Platină platinată		
		$Au_a$ mV	$Au$	$Au_c$ mV	$Pt_a$ mV	$Pt$	$Pt_c$ mV
3,8	1,34	904	1250	346	294	314	20
7	1,95	976	1416	440	446	484	38
10,5	2,35	1004	1501	500	495	550	55
16	2,77	1030	1598	568	528	608	80
22	3,09	1038	1673	650	548	688	140
26,7	3,29	1054	1724	670	558	774 -25	216
33	3,50	1070	1850	780	572	1052 +30	480
43	3,76	1092	1941	844	584	1256 +50	672
63	4,14	1112	1992	880	602	1482	880
81	4,39			898	614	1508 +10	894
87	4,47	1124	2022				
113	4,73	1152	2070	918	626	1526 +24	900
200	5,30	1182	2162	980	652	1562	910



între densitățile  $22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  și  $63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , pe această porțiune tensiunea fiind instabilă.

S-au efectuat mai multe serii de măsurători, rezultatele nu sînt exact reproductibile de la o serie la alta, astfel că cifrele din tablou nu reprezintă medii, ci rezultatele obținute într-una din seriile de măsurători efectuate.

Măsurătorile sînt făcute în continuare, adică, după măsurarea relativă la o anumită densitate de curent, se trece imediat, în continuare, la densitatea de curent următoare.

#### DENSITATEA DE CURENT ÎN FUNCȚIE DE TENSIUNEA APLICATĂ

**236.** Natural că diagramele din figura 52, ca și ecuațiile (76) și (90), dau pentru fiecare segment de dreaptă, și densitățile de curent  $i$ , ce se stabilesc prin aplicarea tensiunilor  $E$ . Din acele ecuații obținem

$$\ln i_{\text{catod}} = \ln i_1 + \frac{E - E_1}{m} ; \quad \ln i_{\text{anod}} = \ln i_1 + \frac{E - E_1}{n} ,$$

sau

$$i_{\text{catod}} = i_1 e^{\frac{E - E_1}{m}} ; \quad i_{\text{anod}} = i_1 e^{\frac{E - E_1}{n}} ,$$

$m$  și  $n$  avînd aceeași expresie  $\frac{E_2 - E_1}{\ln \frac{i_1}{i_2}}$

$E_1, E_2$  fiind tensiuni catodice pentru  $m$  și tensiuni anodice pentru  $n$ .

Aceste formule care dau variațiile densităților de curent, în funcție de tensiunile aplicate, nu sînt, după cîte știm, cunoscute.

#### TENSIUNI LA BORNELE VOLTAMETRELOR

**237.** Adunînd cifrele din coloanele a 3-a și a 5-a din tabloul nr. 8 se obțin în coloana a 4-a, tensiunile la bornele voltametruului cu electrozi de aur.

Adunînd cifrele din coloanele a 6-a și a 8-a, se obțin în coloana a 7-a, tensiunile la bornele voltametruului cu electrozi de platină platinată.

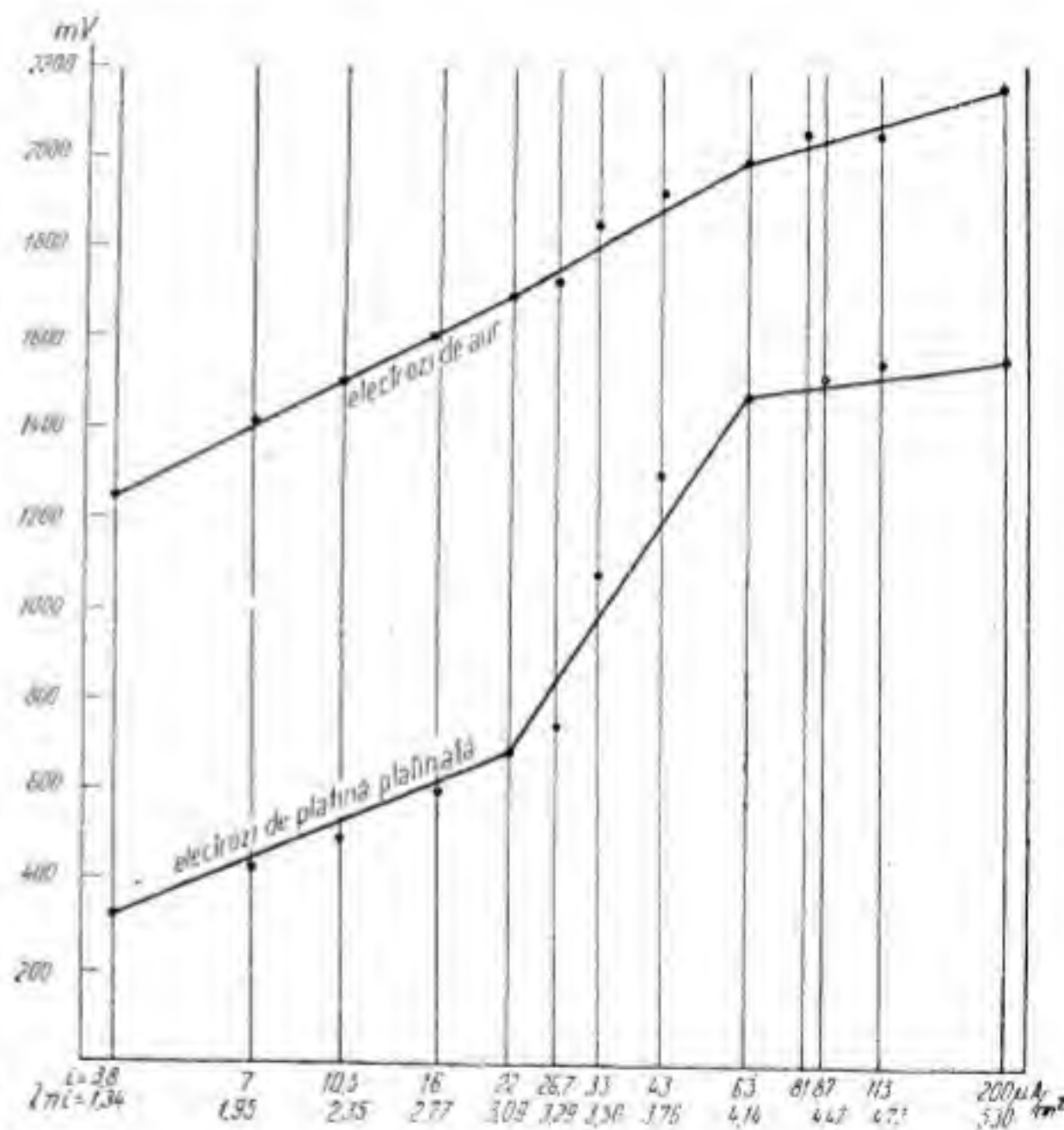


Fig. 53

Construind pe baza acestor date, diagramele din figura 53, se constată liniaritate între tensiunile la bornele voltametrelor și logaritmul densităților de curent, în intervalele cuprinse între 3,8—22 și 63—200  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pentru densitățile  $i$ . Se poate

deci calcula, cu bună aproximație, tensiunile la bornele voltametrelor, în primul interval, cu formulele

$$E_{Au} = 1250 + \frac{1673-1250}{3,09-1,34} \ln \frac{i}{3,8} = 927 + 240 \ln i, \quad (91)$$

$$E_{Pt} = 314 + \frac{688-314}{3,09-1,34} \ln \frac{i}{3,8} = 28 + 214 \ln i, \quad (92)$$

iar în al 2-lea interval cu formulele

$$E_{Au} = 1392 + \frac{2162-1992}{5,30-4,14} \ln \frac{i}{63} = 1384 + 146 \ln i \quad (93)$$

$$E_{Pt} = 1482 + \frac{1562-1482}{5,30-4,14} \ln \frac{i}{63} = 1198 + 69 \ln i \quad (94)$$

$E$  fiind exprimat în milivolți iar  $i$  în microamperi/centimetrul pătrat.

**238.** Din aceste formule se pot scoate, invers, valorile curentului ce străbate voltametrul când  $i$  se aplică tensiunea  $E$ .

## REZUMAT

**239.** Plecând de la teoria generală a f.e.m. de contact, a autorului, se stabilește că f.e.m. care se opune la trecerea curentului prin catod este liniară în raport cu logaritmul concentrației atomilor de hidrogen din vecinătatea catodului.

$$E = a_1 + b_1 \ln [H].$$

Se observă apoi că atomii de hidrogen, care apar la catod în număr proporțional cu densitatea de curent  $i$ , se transformă parțial în molecule inactive,  $H_2$ , astfel că numai o parte din acei atomi constituie concentrația  $[H]$ .

Viteza de transformare, deci  $[H]$  și  $E$ , depind de natura suprafeței catodului, de puterea ei catalizatoare, modificată în proporție cu numărul  $N$  de atomi de hidrogen, absorbiți de această suprafață.

Ca rezultat al acestei analize, se ajunge pentru  $[H]$  la expresia exponențială

$$[H] = Ki^m,$$

iar pentru  $E$  la expresia liniară în raport cu  $\ln i$

$$E = a_2 + m \ln i.$$

Pentru f.e.m. anodică se ajunge la o expresie analogă. Aceste consecințe ale teoriei sînt verificate cu mare exactitate de experiență, și anume:

a) De datele experimentale găsite în *International Critical Tables*, după cum rezultă din figurile 48 și 50 și din tablourile nr. 6 și 7.

b) De datele experimentale obținute de autor, pentru densități de curent mai mici ca acelea provocînd electroliza vizibilă, în cazul electrozilor de aur și platină platinată, după cum rezultă din figura 52 și din tabloul nr. 8.

Din aceste din urmă date, rezultă și liniaritatea tensiunilor la bornele voltametrelor cu electrozi de aur și platină, în raport cu  $\ln i$ , după cum se vede în figura 53.

Există, așadar continuitate, din punctul de vedere al supratensiunii, între electroliza invizibilă și electroliza aparentă.



## CAPITOLUL XVIII

## NOUA TEORIE A ACUMULATORILOR ELECTRICI

**240.** Explicația termodinamică a funcționării acumulatorilor cu plumb, adică a echivalenței între energia chimică și energia electrică pusă în joc de acumulatori, este dată de teoria dublei sulfatații. Această teorie, satisfăcătoare, este aproape unanim admisă. Dar nu există o explicație cinetică a funcționării acumulatorilor, a mecanismului acestei funcționări; cauza directă a f.e.m. a acumulatorilor, este necunoscută\*).

Începînd studiul acestei chestiuni, în cadrul teoriei noastre generale expusă în acest memoriu, am crezut că putem păstra, așa cum este, teoria dublei sulfatații, introducînd numai rolul jucat de electroni, dar am observat că această teorie trebuie profund remaniată.

**241.** Vom arăta că acumulatorul Planté este analog cu o pilă Grove cu oxigen și hidrogen. Ca și electrozii acestei pile, placa pozitivă a acumulatorului, fie în repaus, fie în timpul încărcării sau al descărcării, este acoperită cu o pătură de electrolit conținînd oxigen sub o mare concentrație, iar placa negativă este acoperită cu o pătură de electrolit conținînd hidrogen sub mare concentrație. Aceste gaze nu se acumulează pe placă în timpul încărcării, ca pe plăcile unui voltmetru, pentru a fi consumate în timpul descărcării, ci gazele oxigen și hidrogen

\* ) Teoria formalistă, bazată pe noțiunea de tensiune de soluție a metalelor extinsă și la nemetale, nu este acceptabilă și pentru că — fiind o teorie formalistă, nesprîjinită pe realități fizice — nu explică toate particularitățile funcționării acumulatorilor.

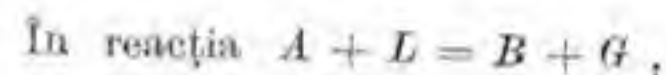
provin din reacțiile dintre plăci și electrolit, iar concentrațiile lor sînt menținute în timpul trecerii curentului, prin aceleași reacții.

Nu există altă posibilitate de a explica f.e.m. care se naște între electrozii unui acumulator și funcționarea acestuia în timpul încărcării și descărcării.

Nu ne propunem — neavînd competența necesară în această materie — să examinăm acțiunile secundare care se petrec într-un acumulator; ne vom mărgini la degajarea fenomenelor esențiale și la explicarea lor.

**242.** Vom considera separat fenomenele ce se petrec la fiecare din plăcile acumulatorului, mai întîi cînd acesta este în repaus, după o descărcare parțială, apoi în timpul descărcării și încărcării.

Ne vom servi, în expunerea noastră de următorul principiu care pare o generalizare a principiului *Le Chatelier*.



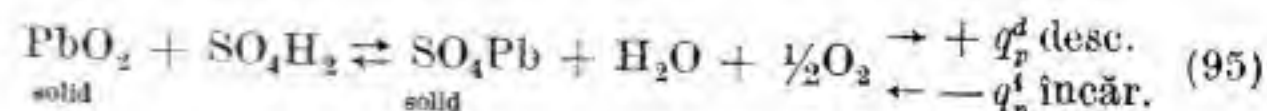
în care un lichid  $L$  atacă un corp solid  $A$ , producînd un corp solid  $B$  și un gaz  $G$ , dizolvat în lichidul  $L$ , gazul  $G$  se opune reacției, și pentru o anumită concentrație  $G$  oprește reacția, iar pentru o concentrație mai mare, provoacă reacția în sensul contrar.

Este deci vorba de un echilibru *sui generis* (s.g.) în care intră substanțe solide, analog cu echilibrul între gaze sau substanțe dizolvate.

## PLACA POZITIVĂ

**243.** Partea activă a plăcii pozitive este formată din bioxid de plumb malaxat cu acid sulfuric, și din sulfatul de plumb provenit dintr-o descărcare parțială.

Acumulatorul fiind în repaus, între elementele plăcii are loc echilibrul *sui generis*.



oxigenul de concentrație,  $[O_2]_c$ , găsindu-se răspândit în interiorul părții active a plăcii, și într-o pătură subțire la toată suprafața plăcii în contact cu electrolitul.

Oxigenul de concentrație,  $[O_2]_c$ , oprește reacția.

Experiența arată că, în adevăr, nu are loc nici o reacție chimică, în timpul repausului acumulatorului.

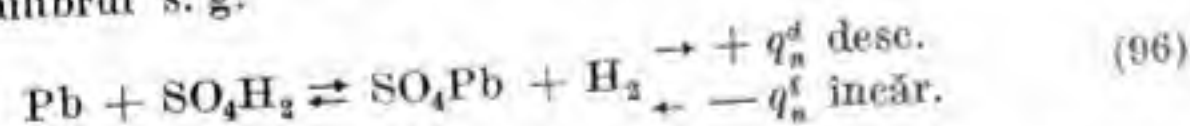
Cînd *descărcarea*, după ce a fost oprită, continuă, curentul de descărcare aduce la placă hidrogen, care reduce oxigenul, provoacă o scădere a concentrației  $[O_2]$ , și determină reacția (95) în sensul  $\rightarrow$ , transformînd bioxidul de plumb în sulfat de plumb, pînă la aproape dispariția bioxidului. Acumulatorul este atunci descărcat, placa conținînd aproape numai sulfat de plumb.

În timpul *încărcării*, curentul de încărcare aduce la placă oxigen ( $SO_4 + H_2O = SO_4H_2 + O$ ) care mărește concentrația  $[O_2]$  și determină reacția (95) în sensul  $\leftarrow$ , transformînd sulfatul în bioxid, pînă la aproape dispariția sulfatului. Acumulatorul este atunci încărcat, placa conținînd aproape numai bioxid de plumb.

### PLACA NEGATIVĂ

244. Partea activă a plăcii negative este formată din *plumb poros* și din sulfat de plumb provenind dintr-o descărcare parțială, totul fiind impregnat cu acid sulfuric.

Acumulatorul fiind în repaus, între elementele plăcii are loc echilibrul s. g.



hidrogenul de concentrație  $[H_2]_c$ , găsindu-se răspândit în interiorul părții active a plăcii și într-o pătură subțire la toată suprafața plăcii în contact cu electrolitul.

Hidrogenul de concentrație  $[H_2]_c$ , oprește reacția; experiența arată că, în adevăr, nu are loc nici o reacție chimică în timpul repausului.

Cînd *descărcarea*, după ce a fost întreruptă, continuă, curentul de descărcare aduce la placă oxigen care oxidează hidrogenul și provoacă o scădere a concentrației  $[H_2]$ , care scădere determină reacția (96) în sensul  $\rightarrow$ , transformînd plumbul

spongios în sulfat de plumb, pînă la aproape dispariția plumbului spongios. Acumulatorul este atunci descărcat, placa conținînd aproape numai sulfat de plumb.

În timpul *încărcării*, curentul de încărcare aduce la placă hidrogen care mărește concentrația  $[H_2]$  și determină reacția (96) în sensul  $\leftarrow$ , transformînd sulfatul în plumb spongios, pînă la aproape dispariția sulfatului. Acumulatorul este atunci încărcat, placa negativă conținînd aproape numai plumb spongios.

### TRECEREA CURENTULUI PRIN ACUMULATOR

245. Curentul care străbate acumulatorul la încărcare sau la descărcare, trece *numai* prin *suportii metalici* (din plumb tare) ai părților active ale plăcilor și prin electrolit întocmai ca într-un voltmetru, cu deosebirea că oxigenul care apare la catod și hidrogenul care apare la anod, în timpul *încărcării*, nu se condensează la suprafețele suportilor metalici, decît în măsura în care sporul concentrațiilor  $[O_2]$  și  $[H_2]$  determină reacțiile (95) și (96) în sensul  $\leftarrow$  pentru a transforma sulfatul de plumb respectiv în bioxid de plumb și plumb spongios.

Iar în timpul *descărcării* oxigenul care pleacă de la catod și hidrogenul care pleacă de la anod, nu provin din gazele ce se găsesc la suprafața plăcilor, decît în măsura în care scăderea concentrațiilor  $[O_2]$  și  $[H_2]$  determină reacțiile (95) și (96) în sensul  $\rightarrow$  pentru transformarea bioxidului, respectiv a plumbului spongios, în sulfat de plumb\*).

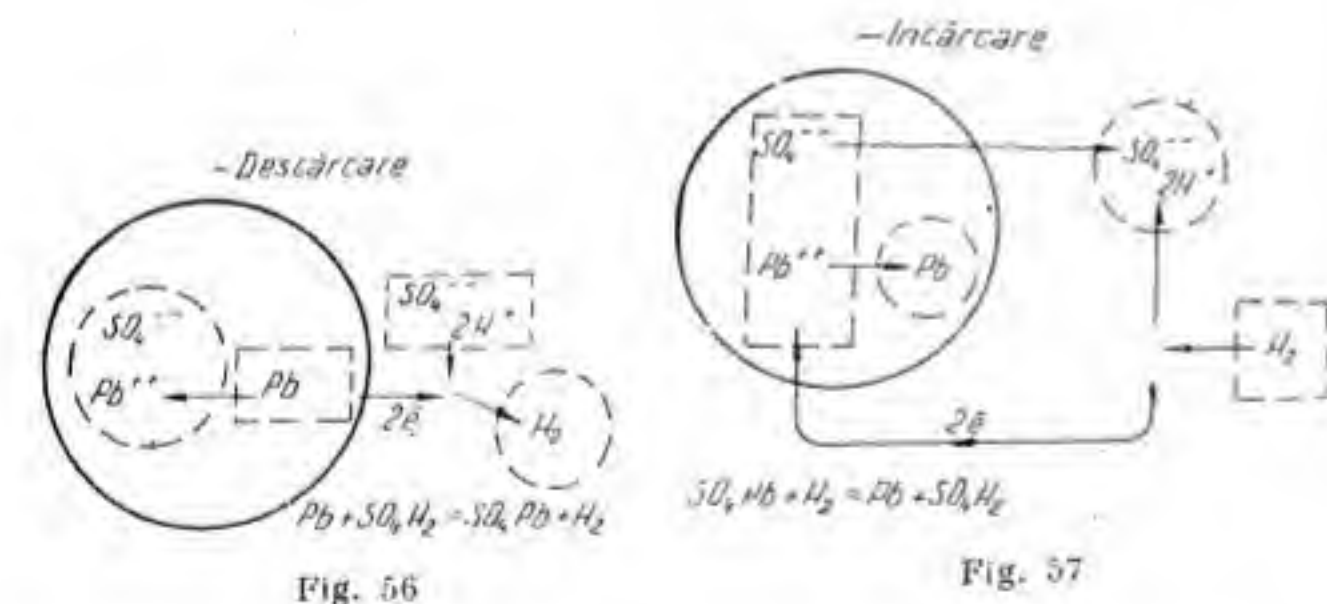
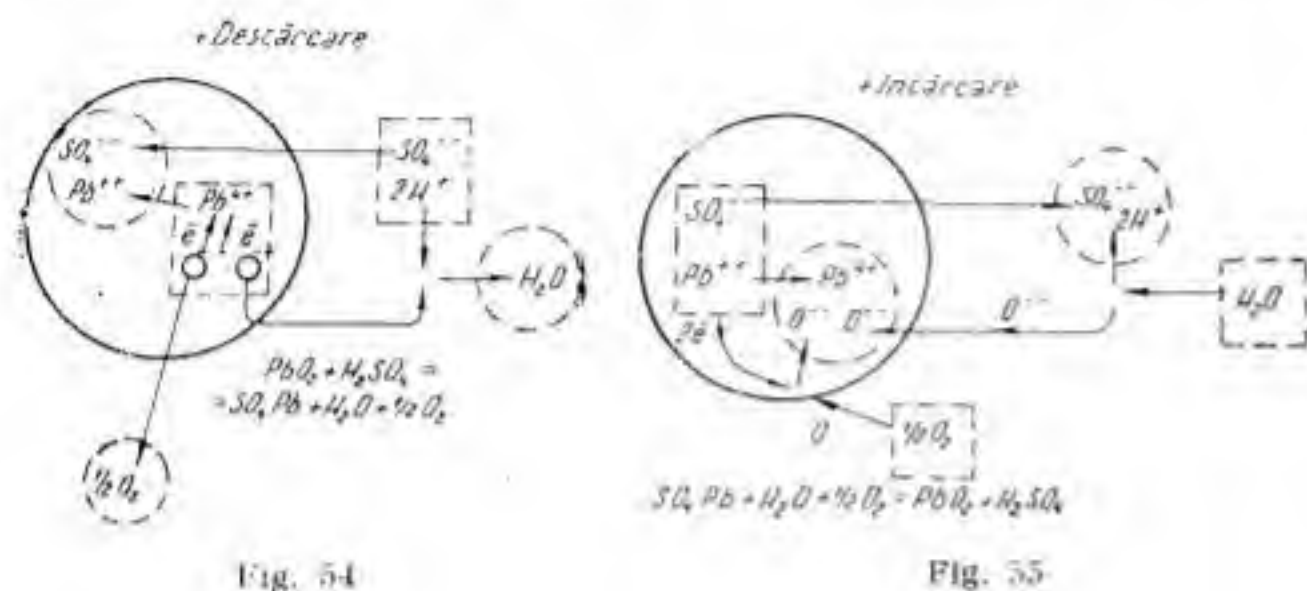
246. Figura 54 reprezintă schematic schimburile de ioni și electroni, în timpul *descărcării* plăcii pozitive, între o particulă de materie activă și acidul sulfuric inconjurător. *Ionii inițiali sînt cuprinși în dreptunghiuri punctate, iar produsele finale în cercuri punctate.*

Se vede transformarea plumbului tetravalent în bivalent, prin captarea celor doi electroni de la atomul de oxigen expulzat.

\*) Într-o lucrare anterioară am presupus că echilibrele (95) și (96) sînt echilibre obișnuite și se produc între substanțele  $SO_4Pb$  și respectiv  $PbO_2$  și  $Pb$ , dizolvate. Se poate însă obiecta, cu drept cuvînt, că solubilitatea acestor substanțe excesiv de mică, n-ar putea face față curenților de densități mari produși de acumulatori.



Figurile 55, 56 și 57 reprezintă aceleași schimburi pentru descărcarea și încărcarea plăcii negative și pentru încărcarea și descărcarea plăcii pozitive.



#### FORȚA ELECTROMOTOARE ȘI VARIATIA EI

**247.** Cauza f.e.m. a acumulatorului este exact aceea a pilei cu gaze, oxigen - hidrogen, dar valoarea f.e.m. chiar în repaus sau la descărcare este circa de două ori mai mare. Aceasta din cauză că, concentrațiile  $[O_2]_e$ ,  $[H_2]_e$ , la echilibru, sau care provoacă reacția (95) sau (96) în sensul  $\rightarrow$  sînt mult mai mari ca în pila cu gaze la presiunea atmosferică (vezi § 115, 116). Valoarea

f.e.m. corespunde, potrivit principiului echivalenței, aproape exact la căldura dezvoltată de reacțiile (95) și (96),  $q_p^d + q_n^d$ ; ea este dată, ca și în pila cu gaze, de relațiile,

$$E = RT \ln \frac{[e]_n}{[e]_p} = K \ln [O_2]_e [H_2]_e = q_p^d + q_n^d$$

$[e]_n$ ,  $[e]_p$  fiind concentrațiile electronilor, respectiv la suprafețele plăcilor negativă și pozitivă, în timpul repausului sau descărcării, iar  $q_p^d + q_n^d$ , corespunde la un echivalent electrochimic, sau la trecerea unui coulomb.

În timpul descărcării, concentrațiile  $[O_2]$ ,  $[H_2]$  și f.e.m. a acumulatorului se mențin aproape constante, deși concentrația acidului scade, căci, ca și în pila cu gaze, aceste mărimi nu depind de concentrația acidului. Totuși, dacă densitatea de curent la plăcile acumulatorului este mai mare decît aceea a căreia îi pot face față reacțiile (95) și (96) avînd loc în sensul  $\leftarrow$ , mărimile în chestiune scad.

În timpul încărcării, tensiunea la bornele acumulatorului crește repede. Această creștere este datorită, în primul rînd, supratensiunii (§ 214—230) care se produce ca și într-un voltmetru cu electrozi de plumb tare, în timpul încărcării; în al doilea rînd, densității de curent, dacă aceasta este mai mare decît aceea a căreia îi pot face față reacțiile (95) și (96) avînd loc în sensul  $\leftarrow$ .

#### SULFATAREA PLĂCILOR ÎN TIMPUL REPAUSULUI

**248.** Este posibil ca sulfatarea plăcilor în timpul repausului să fie datorită, cel puțin în parte, difuziunii gazelor oxigen și hidrogen de la suprafața plăcilor, unde se află sub mare concentrație, spre interiorul electrolitului. Această difuziune scade concentrațiile  $[O_2]$ ,  $[H_2]$  și provoacă reacțiile (95) și (96) în sensul  $\rightarrow$ , reacții producînd sulfatarea plăcilor ca și cum acumulatorul s-ar descărca.

#### SCHIMBUL DE CĂLDURĂ CU MEDIUL ÎNCONJURĂTOR

**249.** Prin destinderea resultantă a electronilor de la concentrația  $[e]_n$  la  $[e]_p$ , se produce la plăci o absorbție de căldură  $Q$ , egală cu f.e.m.

$$Q = E = RT \ln \frac{[e]_n}{[e]_p}$$

iar reacțiile (95) și 96) în sensul  $\rightarrow$ , dezvoltă căldura  $q_p^d + q_n^d$ ; căldura absorbită din mediul înconjurător, pentru un echivalent electrochimic este deci, cu semnul ei

$$q = Q - (q_n^d + q_p^d).$$

Dar cum f.e.m. a acumulatorului crește cu temperatura,  $q$  este pozitiv, deci în timpul descărcării acumulatorul absoarbe căldura  $q$  din mediul înconjurător.

### CONCLUZII

**250.** În concluzie, noua teorie se încadrează în teoria noastră generală expusă în prezenta lucrare. Ea explică principalele proprietăți ale acumulatorului și permite să se urmărească diferitele faze ale funcționării lui.

Reacțiile (95) și (96) sint acelea ale dublei sulfatații. Teoria dublei sulfatații primește astfel o nouă confirmare, dar această teorie ignorează faptul principal: prezența oxigenului și hidrogenului, sub mare concentrație, la suprafața plăcilor, cauză directă a forței electromotoare a acumulatorului.

### CAPITOLUL XIX

## REFLEXII ASUPRA PRINCIPIILOR TERMODINAMICII

### CARACTERUL ȘI DESCOPERIREA PRIMULUI PRINCIPIU

**251.** Primul principiu al termodinamicii ni se pare evident; elevii din liceu îl înțeleg și-l asimilează cu multă ușurință. Ni se pare astăzi imposibil să se creeze ceva din nimic. Această mentalitate modernă nu exista acum 160 de ani. Volta credea că minunata sa pilă electrică, produce efectele sale calorifice, chimice etc. fără vreo schimbare a elementelor pilei. Reacțiile chimice observate în interiorul pilei erau considerate secundare și evitabile.

Însuși Carnot în cartea sa *Réflexions sur la puissance motrice du feu* nu atribuie producția puterii motoare unei corespunzătoare dispariții a căldurii.

De abia în 1842, Victor Mayer descoperă relația între căldură și efectul său mecanic.

### CARACTERUL ȘI DESCOPERIREA PRINCIPIULUI AL II-lea

**252.** În paragrafele următoare vom expune părerile noastre personale asupra principiului al II-lea al termodinamicii, față de experiențele menționate în prezenta lucrare (cap. XI, XII, XV), experiențe care contrazic acest principiu, considerat fie ca un rezultat al experienței, fie ca o teoremă demonstrată prin teoria cinetică.

Față de această contrazicere, considerăm consecințele ce se pot trage, din punct de vedere cosmologic și din punct de vedere biologic.



Părerile exprimate în paragrafele următoare, vor putea fi discutate — credem cu folos — chiar pentru eventuala confirmare, încă o dată, a valabilității absolute a principiului în chestiune.

Dacă principiul conservării energiei (în sensul modern), ni se pare evident, nu este tot astfel cu principiul al II-lea al termodinamicii. Acest principiu este departe de a fi evident; el afirmă că prin nici un mijloc și niciodată, nu se va putea efectua un lucru mecanic, folosind un singur izvor de căldură; afirmație echivalentă cu alte formulări, binecunoscute, ale principiului.

Aceste diferite formulări se bazează nu atât pe cercetări directe, cât pe foarte numeroase și folositoare consecințe ale lor, verificate de experiență, fără ca să se fi găsit, *pînă astăzi*, vreo consecință care să nu fi fost verificată experimental.

Am arătat însă în această lucrare, posibilitatea existenței unor numeroase excepții la această regulă generală, unele fiind verificate experimental.

Al II-lea principiu al termodinamicii a fost descoperit de *Carnot* datorită ipotezei greșite a caloricului.

Într-o mașină cu vaporii, spune *Carnot*, caloricul cade de la o temperatură la o altă temperatură mai puțin ridicată, producînd un lucru mecanic, astfel după cum apa produce un lucru mecanic căzînd de la un nivel la altul inferior; și cum caloricul este același oricare ar fi substanța în care se găsește, lucrul mecanic ce se poate obține cu o mașină cu vaporii este independent de substanța folosită.

Folosirea de către *Carnot* a singurei ipoteze, deși greșită, existentă în timpul său, nu micșorează cîtusi de puțin meritul lui *Carnot*, care rămîne din cele mai mari; dar este probabil că dacă adevărata natură a căldurii ar fi fost cunoscută în timpul lui *Carnot*, dacă ipoteza caloricului n-ar fi existat, descoperirea principiului al II-lea ar fi întârziat, poate foarte mult.

### VALIDITATEA ABSOLUTĂ A PRINCIPIULUI AL II-LEA SAU PRINCIPIUL CARNOT-CLAUSIUS

253. Față de contrazicerile experimental constatate, ale celui de al II-lea principiu, menționate în acest memoriu, se poate pune întrebarea: cum este posibilă o asemenea contrazicere?

Natural că atîta vreme cît principiul al II-lea a fost considerat ca absolut, această întrebare nu putea fi formulată. Iată în adevăr cum se exprimă *Chwolsohn* (ulterior lucrărilor lui Boltzmann) în cunoscutul său tratat de fizică:

„Afirmarea existenței principiului al II-lea este poate cea mai profundă și cea mai mare idee științifică. Nu putem afirma că înțelegerea sa completă să fie accesibilă spiritului uman. S-ar putea ca esența acestui principiu să fie legată de proprietățile de ansamblu ale Universului, ieșind din limitele accesibile observației noastre.

Actualmente, postulatul lui *Clausius* poate fi considerat ca un fundament al științei tot atât de nezdruincabil, ca și principiul conservării energiei.”

Este vorba deci de o credință, oarecum mistică, în principiu în chestiune, credință împărtășită și astăzi de aproape unanimitatea fizicienilor care declară imposibilă — fără examinare — orice abatere de la acest principiu.

### DEMONSTRAȚIA PRINCIPIULUI AL II-LEA

254. Dar în utimul pătrar al secolului trecut, *Ludwig Boltzmann* demonstrează principiul, arătîndu-l ca o consecvență necesară a teoriei cinetice a gazelor, de foarte mare probabilitate, echivalînd cu certitudinea în cazul sistemelor cu un număr mare de particule.

Demonstrația a fost completată și generalizată de însuși *Boltzmann* și continuatorii săi, în special de *J. H. Jeans*.

Fără îndoială această demonstrație constituie adevărata interpretare a principiului al II-lea; ea răspunde scepticismului exprimat de *Chwolsohn* relativ la înțelegerea principiului și la esența lui.

Din analiza acestei demonstrații vom putea înțelege cum este posibilă o abatere de la acest principiu, nu numai în cazul sistemelor cu un număr mic de particule, spre exemplu mișcarea browniană, dar și în cazul sistemelor cu un număr foarte mare de particule.

255. După demonstrația principiului al II-lea, credința în caracterul său absolut, a fost întărită.



*Nu s-a observat însă că, prin această demonstrație, principiul încetează de a fi un rezultat inductiv și nediscutabil al experienței, ci devine, propriu-zis o teoremă, care nu poate fi valabilă, bineînțeles, decât pentru sistemele care s-au avut în vedere la demonstrația ei.*

Teorema în chestiune a fost demonstrată, mai întâi, pentru gazele perfecte, și generalizată apoi la sisteme din ce în ce mai complexe fără ca, bineînțeles, această generalizare să se poată întinde la întreaga complexitate a fenomenelor naturale.

Nu aceasta este însă părerea celebrului fizician-filozof J. H. J e a n s.

#### DEMONSTRAȚIA LUI H. J. JEANS

256. În cartea sa *Théorie dynamique des gaz\**, J e a n s consideră sisteme formate din toate particulele imaginabile, atomi, molecule, ioni, electroni etc. și pentru a da demonstrației sale generalitatea necesară, pentru a o face valabilă pentru toate fenomenele naturale, presupune că forțele între diversele particule pot fi oricare dorim.

Cu această presupunere, J e a n s ajunge, în urma calculelor sale, să afirme în aceeași carte\*\*) că a demonstrat principiul al II-lea al termodinamicii.

Afirmația poate fi acceptată în cazul când nu există forțe între diversele particule ale sistemului considerat.

Iar dacă între particule există forțe sau afinități, adică în cazul sistemelor naturale, atunci:

a) Aceste forțe - afinități sînt astfel încît echilibrele pe care aceste forțe le determină între particule să satisfacă legea maselor, cu alte cuvinte să satisfacă principiul al II-lea, căci legea maselor este o consecință necesară a acestui principiu.

În acest caz se admite, oarecum în prealabil, ceea ce vrem să demonstrăm. Demonstrația poate fi acceptată.

b) Dar în cadrul presupunerii lui J e a n s — forțe oricare dorim — am arătat în această lucrare că există între particule, atomi, molecule, ioni, electroni, forțe-afinități care nu conduc

\*) 1925, p. 74 și 104.

\*\*) Ibidem, p. 94.

la echilibre sau conduc la echilibre care nu satisfac legea maselor și anume:

Am arătat (§ 20—22) că între corpusculii — atomi, ioni, electroni — aflați de o parte și de alta a suprafeței de separație a două medii nemiscibile, există forțe care nu conduc la un echilibru statistic al acestora, ci la o continuă mișcare a unor corpusculi într-un sens, compensată printr-o mișcare echivalentă în sens contrar altor corpusculi. Este vorba de fenomenul denumit *difuziune compensată*.

În al II-lea rînd am arătat (§ 98—111) că între moleculele de oxigen și electroni există forțe-afinități care conduc, între acești corpusculi, la un echilibru care nu satisface legea maselor. Sau cu alte cuvinte, afinitatea oxigenului pentru electroni este diferită de aceea prevăzută de legea maselor (de 6,3 ori mai mare).

Aceste două categorii de forțe n-au putut fi considerate de J e a n s în demonstrația sa, demonstrație care, deci, nu are caracterul general ce i s-a atribuit de autorul ei.

Așadar principiul al II-lea, în numeroasele cazuri cînd este aplicabil, își găsește o justă explicare teoretică, dar nu poate fi vorba de o demonstrație generală, aplicabilă la toate fenomenele naturii.

Analiza de mai sus poate fi rezumată pe scurt, în modul următor:

Principiul al II-lea, produs al experienței, nu poate fi demonstrat teoretic, după cum nu poate fi demonstrat nici primul principiu.

257. În consecință cînd un fenomen este interpretat în sensul unei abateri de la principiul al II-lea, nu se poate opune acestei interpretări, afirmația că principiul a fost demonstrat, căci această demonstrație nu există și nu poate fi făcută.

#### PUNCTUL DE VEDERE COSMOLOGIC

258. Principiul al II-lea a fost formulat de C l a u s i u s în modul următor:

Într-un sistem izolat, entropia crește neîncetat, temperaturile diverselor sale părți tind să se egaleze, iar cînd entropia ajunge la maximum, temperatura este aceeași în tot sistemul; nici o transformare a căldurii într-o altă formă a energiei nu



mai este posibilă, sistemul este din punct de vedere termic mort. **Clausius** considerind universul ca un sistem izolat, i-a prezis moartea termică într-un viitor îndepărtat.

**259.** După **Boltzmann**, și succesorii săi considerind universul tot ca un sistem izolat, moartea se va produce cu siguranță după o perioadă de timp  $T$ , foarte mare; apoi după o perioadă de timp, incomensurabil de lungă față de perioada  $T$ , universul va reveni exact la starea sa primitivă.

Aceasta este credința filozofilor **Zaratustra**, **Nietzsche**, **Abel Rey**; universul va relua împreună cu noi toți astfel cum ne găsim astăzi\*).

**260.** Dar deoarece unele fenomene, la scara noastră, se pot situa în afara cadrului principiului al II-lea, sîntem îndreptățiți a bănuși că fenomene la scara cosmică, cum sînt acelea imăginate de **Arrhenius**, ar putea produce în permanență, în mod continuu, scăderea entropiei în anumite regiuni ale cosmosului, entropia sa totală suferind în decursul timpului variații în plus sau în minus, dar rămînînd în medie constantă.

**261.** Contrar deci prevederii lui **Clausius**, și chiar a lui **Boltzmann**, după care perioada de refacere a Universului ar dura un număr de secole egal cu 10 urmat de miliarde de miliarde de zero, contrar deci acestei prevederi pesimiste, universul nu moare niciodată, pentru a relua, ci este în permanență și în continuă evoluție, entropia crescînd în unele regiuni și scăzînd în altele.

## CRISTALIZAREA. PUNCTUL DE VEDERE BIOLOGIC

**262.** Aspectul sub care am considerat pînă acum principiul al II-lea al termodinamicii este imposibilitatea executării unui lucru mecanic folosind un singur izvor de căldură. Dar există și alte aspecte sau formulări echivalente ale acestui principiu, între altele:

Într-un sistem izolat, entropia nu poate decît să crească, iar *energia liberă* nu poate decît să scadă.

Un sistem izolat nu trece, niciodată, de două ori prin aceeași stare.

Se pot considera echivalente și următoarele formulări ale principiului:

Un sistem izolat nu poate trece de la o stare, la altă stare mai complexă.

Un sistem izolat nu poate trece de la o stare haotică, la o stare ordonată.

Natura ne înfățișează însă, pe o scară grandioasă, transformări care par a contrazice principiul al II-lea, sub unul sau altul din aceste aspecte.

## CRISTALIZAREA

**263.** Fenomenul cristalizării pare să constituie un exemplu de trecere de la sistemul haotic, acela al soluției unei sări, la sistemul ordonat al cristalului acelei sări. Forțele dintre ioni  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$ , în soluția de clorură de sodiu, *trebuie să fie astfel* ca să provoace așezarea ordonată, binecunoscută, a acestor ioni în cristalul de clorură.

## EVOLUȚIA VIEȚII

**264.** Evoluția vieții pe pămînt, în decursul timpurilor, ne apare ca o grandioasă și neîntreruptă trecere, la sisteme din ce în ce mai complexe.

Nu cunoaștem substratul acestor transformări, nu cunoaștem mecanismul lor intim; dar din moment ce există fenomene fizico-chimice dovedite experimental, care, la scara noastră, contrazic principiul al II-lea, sîntem îndreptățiți să atribuim în parte, trecerea materiei vii prin stări din ce în ce mai complexe, aceluiași fenomene fizico-chimice cum sînt: difuziunea compensată între medii nemiscibile, afinitatea anormală a electrolitilor pentru oxigen, mișcarea browniană, fluctuațiile (vezi paragraful următor), precum și — probabil — alte fenomene similare încă necunoscute.

Natura folosește (este un mod de a vorbi) aceste fenomene, mult mai bine decît poate s-o facă omul. Să ne gîndim la minunatele organisme ale viețuitoarelor (spre exemplu la organele vederii), pentru a ne da seama de enorma diferență ce există între ce reușește să realizeze natura și între ce poate realiza omul.

\*) **Abel Rey**, *Le retour éternel et la philosophie de la physique*, Paris, 1927.



## ROLUL FLUCTUAȚILOR ÎN APARIȚIA VIEȚII PE PĂMÎNT

265. Problema apariției vieții este socotită ca una din problemele de mare interes biologic și filozofic.

În cursul cercetărilor noastre relative la principiul al II-lea al termodinamicii, în legătură cu fenomenele vieții, am luat cunoștință de unele lucrări [1], [2], [3], relative la apariția vieții pe pământ, și mi s-a părut că nu ar fi lipsită de interes, cercetarea acestei chestiuni, din punctul de vedere al fizico-chimiei.

În acest sens *ne vom mărgini* să arătăm, ca o contribuție a noastră în această chestiune, rolul ce a putut să-l aibe în apariția vieții, *fluctuația* densității moleculelor diferitelor elemente dizolvate în apă.

Dar în prealabil să rezumăm ipoteza, actualmente admisă, asupra apariției vieții pe pământ.

### PRIMELE FIINȚE VIU PROVIN DIN SUBSTANȚELE CUPRINSE ÎN APA MĂRILOR

266. Dacă lăsăm la o parte ipoteza perimată a sosirii pe pământ a germenilor vieții din spațiile extraterestre, dacă înlăturăm ipoteza unei creații supranaturale, a existenței unui spirit dirigitor, sîntem obligați să admitem că viața pe pământ își are originea în apa mărilor și că substanțele din această apă au trecut spontan și treptat la formații din ce în ce mai complexe, sfîrșind cu formația *biomoleculei*, prezentînd primele caractere ale vieții.

267. În privința acestor treceri de la molecule mai simple la altele mai complexe, se pot pune de la început, următoarele întrebări:

Atunci cînd împrejurările climaterice terestre, temperatura și radiațiile solare, au fost favorabile apariției vieții, apa mărilor avea *o anumită compoziție chimică*; diferitele sale elemente — între care erau prezente, după părerea justificată a acad. A. I. Oparin, hidrocarburi și amoniac — se găseau în anumite proporții sau concentrații.

Cum a fost posibilă *formarea spontană*, din acest mediu a substanțelor organice *premergătoare* vieții, de compoziție chimică complet diferită de aceea a mediului?

Cum a fost posibilă *creșterea spontană* și progresivă a complexității acestor substanțe pînă la substanța vie?

Aceste întrebări, după părerea noastră, nu pot avea un răspuns satisfăcător, atîta vreme cît presupunem *apa mărilor de compoziție chimică uniformă și nevariabilă cu timpul*.

### FLUCTUAȚIILE ÎN DENSITATEA SUBSTANȚELOR DIN APA MĂRII

268. Pentru precizarea și lămurirea chestiunii să considerăm, ca exemplu:

Pe de o parte, o moleculă  $K$  a unei substanțe organice (sau anorganice) de volum  $v$ , compusă din  $a$  molecule de speța  $A$ ,  $b$  molecule de speța  $B$  etc.

De altă parte, să considerăm același volum  $v$  în apa de mare presupusă de compoziție uniformă; în acest volum  $v$  se vor găsi  $a_0$  molecule  $A$ ,  $b_0$  molecule  $B$  etc.

Numărul de molecule  $a_0$ ,  $b_0$  etc. fiind cu totul diferit de  $a$ ,  $b$  etc. care compun molecula  $K$ , această moleculă nu ar putea lua ființă.

Pentru ca molecula  $K$  să poată lua efectiv ființă, trebuie ca *cel puțin* cele  $a$  molecule  $A$ ,  $b$  molecule  $B$  etc. să se găsească simultan în volumul  $v$ . Această conjunctură favorabilă nu s-a putut produce decît datorită *fluctuațiilor*, adică a variației care există în densitatea elementelor dizolvate în apă și, după cum vom vedea, există o anumită probabilitate pentru ca conjunctura favorabilă să se producă și ca molecula  $K$  să ia efectiv ființă.

Diferitele elemente dizolvate în apa de mare nu au, în adevăr, o densitate constantă, decît dacă considerăm un volum, relativ mare, din această apă, spre exemplu un milimetru cub. Sub acest volum, densitatea acelor elemente variază cu rapiditate și cu atît mai mult, cu cît volumul considerat este mai mic.

Această variație a densității elementelor din apa de mare, este datorită agitației permanente a moleculelor apei și a moleculelor dizolvate, și constituie fenomenul *fluctuațiilor*, care este un alt aspect al fenomenului — mai mult cunoscut — mișcarea browniană.



*Fluctuațiile* au fost studiate de Einstein și Smolukowski; acesta din urmă a calculat probabilitatea ca, într-un volum oarecare, în cazul de față în volumul  $v$ , să se găsească  $a$  molecule de speța  $A$ , în loc de  $a_0$ , corespunzând la o distribuție uniformă a moleculelor  $A$

$$P_A^a = P_A^{a_0} \cdot e^{-\frac{(a-a_0)^2}{2a_0}}, \quad (97)$$

$P_A^{a_0}$  fiind probabilitatea maximă corespunzând la  $a = a_0$ .

269. Să considerăm, spre exemplu, moleculele de azot dizolvate în apa mării sub presiunea atmosferică. Numărul

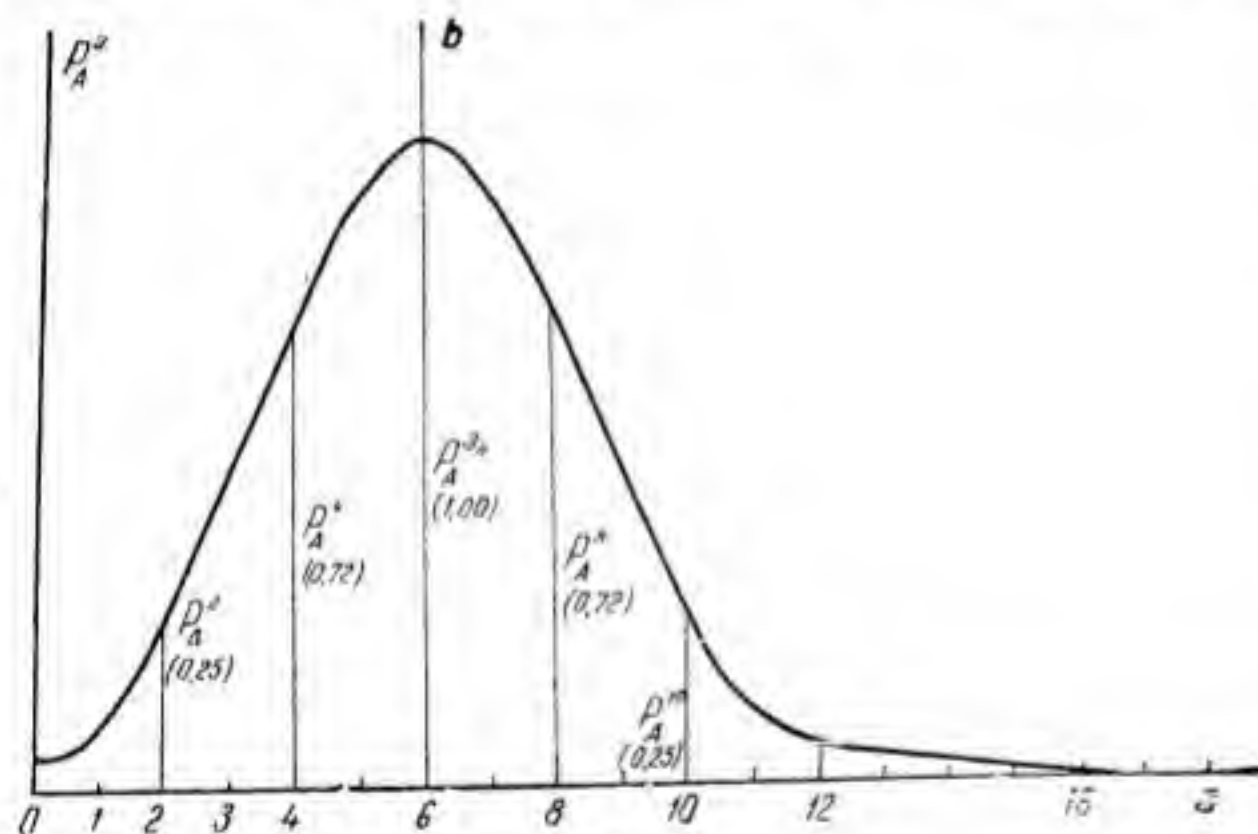


Fig. 58

acestor molecule este de circa  $2 \cdot 10^{20}$  molecule la litru, sau  $2 \cdot 10^5$  molecule pe micron cub.

Într-un mic volum  $v$ , de ordinul  $3 \cdot 10^{-5}$  microni cubi, volum pe care l-am putea atribui unei molecule organice complexă ( $0,03 \mu$  latură) se găsesc  $a_0 = 6$  molecule de azot. Formula de mai sus devine

$$P_A^a = P_A^6 \cdot e^{-\frac{(a-6)^2}{12}}$$

Punînd în abscise valorile, 1, 2, 3 etc. ale lui  $a$  și în ordinate valorile corespunzătoare ale lui  $P_A^a$ , obținem (fig. 58) curba clopot bine cunoscută. Această curbă este cu atât mai ascuțită cu cît volumul  $v$ , deci  $a_0$ , sînt mai mari; pentru  $v > 1 \mu^3$ ,  $a_0 > 10^5$ , curba reducîndu-se la dreapta  $a_0 - b$ , fluctuațiile nemaifiind perceptibile.

Să încercăm pe aceste considerente, să evaluăm, bineînțeles cu totul aproximativ, probabilitatea formării unei molecule complexe  $K$ , din elementele sale.

#### PROBABILITATEA FORMĂRII SPONTANE A UNEI MOLECULE COMPLEXE

270. Pentru fiecare din elementele  $A$ ,  $B$  etc. care compun molecula  $K$ , există o relație analogă cu relația (97)

$$P_A^a = P_A^{a_0} \cdot e^{-\frac{(a-a_0)^2}{2a_0}},$$

$$P_B^b = P_B^{b_0} \cdot e^{-\frac{(b-b_0)^2}{2b_0}} \text{ etc.}$$

Probabilitatea  $P_1$  pentru ca  $a$  molecule  $A$ ,  $b$  molecule  $B$  etc. să se găsească simultan în volumul  $v$  este:

$$P_1 = P_A^a \cdot P_B^b \cdot \dots$$

$$P_1 = \frac{P_A^{a_0} \cdot P_B^{b_0} \cdot \dots}{e^{\frac{(a-a_0)^2}{2a_0} + \frac{(b-b_0)^2}{2b_0} + \dots}}$$

Aceasta este mica probabilitate ca să se găsească *simultan*, în volumul  $v$ , toate elementele necesare formării unei molecule organice  $K$ , compusă din  $a$  molecule  $A$ ,  $b$  molecule  $B$  etc. (molecule sau atomi, ioni, electroni).

Dar aceasta, se înțelege, este departe de a fi suficient pentru ca molecula  $K$  să ia ființă. Mai este necesar ca moleculele componente să aibă pozițiile și orientările, unele față de altele, identice sau vecine de cele din molecula  $K$ , și ca temperatura și radiația să fie favorabile.

Probabilitatea  $P_2$  — determinată tot de fenomenul fluctuațiilor — ca această *conjunctură* să se producă este, fără îndoială, foarte mică.

Astfel că probabilitatea  $P$ , ca molecula  $K$  să ia ființă în volumul  $v$

$$P = P_1 \cdot P_2,$$

este extrem de mică.

**271.** Pentru a caracteriza mai pregnant această probabilitate, să ne închipuim că un observator pacient ar privi ce se petrece în *micul laborator*  $v$ , în care se urmărește stabilirea conjuncturii necesare formării moleculei  $K$ .

Vom presupune — pentru a fi acoperiți — că acel observator va observa că, conjunctura favorabilă se produce *o singură dată pe an*.

Această infimă probabilitate este însă compensată prin numărul imens de mici laboratoare de volum  $v$ , cuprinse într-un litru de apă de mare

$$\frac{\text{volumul litrului în microni cubi}}{[\text{volumul } v \text{ în microni cubi}]} = \frac{10^{15} \mu}{3 \cdot 10^{-15} \mu} = \frac{3 \cdot 10^{30} \text{ mici laboratoare}}{}$$

care urmăresc același scop, cu aceleași șanse de succes.

Câte molecule  $K$  pot lua ființă anual într-un litru de apă de mare?

Dacă într-un singur laborator, molecula  $K$  ia ființă o singură dată pe an, în cele  $3 \cdot 10^{30}$  laboratoare, evenimentul se va produce de  $3 \cdot 10^{30}$  ori.

$$\mathbf{272.} \text{ Aceasta, } 3 \cdot 10^{30} \text{ molecule} = \frac{3 \cdot 10^{30}}{6 \cdot 10^{23}} = 5 \cdot 10^6 \text{ mol. g.}$$

ar fi deci, cu presupunerile făcute — care par pesimiste — ordinul de mărime al numărului de molecule  $K$ , care ar lua ființă pe an într-un litru de apă de la suprafața apei de mare.

Bineînțeles că, concomitent, și cu ajutorul radiațiilor solare și al unei temperaturi prielnice, se vor fi format și alte substanțe organice  $K$ ;  $K_1, K_2, \dots$ , mai mult sau mai puțin complexe, cam cu același număr de molecule anual. Toate aceste molecule  $K; K_1, K_2, \dots$ , împreună cu moleculele primitive (atomi, ioni, electroni), servesc la rîndul lor de materie primă pentru alte molecule organice mai complexe, și așa mai departe, pînă cînd se va fi ajuns la molecula vie, la *biomoleculă*.

Numărul de biomolecule care ar lua naștere anual, ar fi de același ordin de mărime ( $10^{19}$ ) mai sus arătat.

O verificare experimentală a formării, în apă de mare sau alta sterilizată, de molecule complexe din molecule mai simple, nu pare imposibilă.

## CONCLUZII

**273.** Am arătat rolul — după părerea noastră determinant — al fluctuațiilor, în actuala explicație a apariției vieții pe pămînt, explicație pe care ne-am mărginit a o rezuma, astfel după cum am înțeles-o.

**274.** Ca și mișcarea browniană, fluctuațiile sînt un fenomen cărui nu i se aplică principiul Carnot - Clausius; rezultă de aici că, deoarece apariția vieții pe pămînt este determinată de fluctuații, procesul apariției vieții pe pămînt este un fenomen care se găsește în afara principiului Carnot-Clausius.

**275.** În consecință sîntem îndreptățiți, în oarecare măsură, să admitem că și fenomenul evoluției vieții s-ar putea găsi în afara principiului al II-lea al termodinamicii.

Această abatere a procesului apariției vieții pe pămînt, și posibila abatere a fenomenului evoluției vieții de la principiul al II-lea al termodinamicii, coroborează alte abateri de la acest principiu, semnalate de autor în lucrări anterior publicate \*), [4]—[8].

\*) Vezi și § 24, 98—111, 112—126, 167—188, 198—207.



## CAPITOLUL XX

ISTORIC. EXPUNEREA EVOLUȚIEI TEORIEI  
ELECTRONICE ÎN ELECTROCHIMIE

**276.** Cred că nu este lipsită de interes, expunerea modului în care a luat naștere și s-a dezvoltat teoria *electronică*, a fenomenelor din chimia fizică și din electrochimie, înfățișată în prezenta lucrare.

Autorul n-a învățat chimia fizică, adică nu și-a însușit, la timpul său, n-a primit cu seninătate noțiunile *formaliste* care stau și astăzi la baza electrochimiei, cum sînt: tensiunea de soluție a metalelor și gazelor, electrodul gazos, activitatea ionilor etc. Poate că mulțumită acestei împrejurări, autorul nu s-a putut împăca cu aceste noțiuni, întocmind propria sa teorie, teorie electronică, precum și teoriile relative la alte fenomene din chimia fizică.

În cele ce urmează vom arăta, pe scurt, cum a evoluat această teorie.

**277.** O tentativă de a scăpa de tensiunile neverosimile de soluție ale metalelor, prin introducerea forțelor care se exercită asupra ionilor la trecerea lor din metal în electrolit, am făcut-o în 1923; nota respectivă din C.R. \*) a fost introdusă în întregime, în tratatul *Piles primaires et accumulateurs*, de F. Y. Cheneveau, Pailiard.

**278.** Cam la aceeași dată (1922), cercetînd chestiunea diferenței de potențial între medii diferite în contact, m-am gîndit la posibilitatea creării unei pile formată din două medii nemiscibile în contact, conținînd fiecare și soluție saturată sarea unui metal M, din doi electrozi formați din metalul M.

În convingerea că lichidele sînt gaze sub o mare autocompresiune (presiune internă), și că prin urmare gazele ca și lichidele trebuie să dizolve, sub presiune convenabilă, sărurile metalice, am construit prima pilă de acest gen.

\*) C. R. Acad. Sci. Paris, 1923, t. 177, p. 442.

În acest scop am săpat într-un bloc de cupru A (fig. 59), o cavitate cilindrică de 32 mm diametru și 35 mm înălțime. În această cavitate se găsesc 10 cm<sup>3</sup> de soluție saturată (la rece) de sulfat de cupru. Peste blocul A se găsește un alt bloc de cupru B, formînd capac, izolat prin mică și azbest de blocul A, și strîns de acesta printr-o puternică presă hidraulică; cavitatea este astfel ermetic închisă. Încălzînd aparatul astfel format la o temperatură apropiată de temperatura critică a soluției, cavitatea va conține două faze:

O fază lichidă conținînd o soluție de sulfat de cupru în contact cu blocul A, și o fază gazoasă în contact cu blocul B, formată din vaporii de apă conținînd

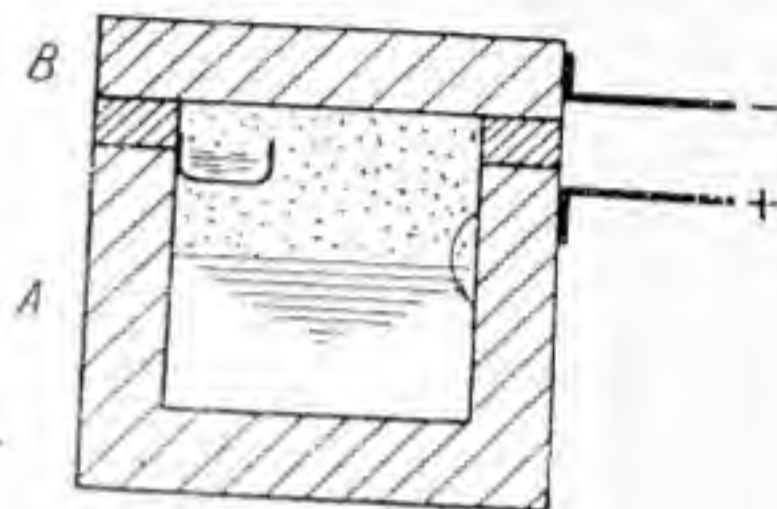


Fig. 59

de asemenea în soluție sulfat de cupru, dar în proporție mai mică decât în faza lichidă. Se va forma astfel o pilă de concentrație cu sulfat de cupru, electrozii fiind blocurile A și B.

Funcționarea acestei pile nu va schimba compoziția celor două faze, care se va menține automat aceeași, trecerea curentului provocînd numai trecerea cuprului de la un electrod la altul, iar energia pilei — ca aceea a oricărei pile de concentrație, va fi împrumutată în întregime din mediul ambiant.

Experiența a părut că confirmă această prevedere.

Încălzînd progresiv cele două blocuri A și B, o f. e. m. ia naștere cînd temperatura este cuprinsă între 250 și 300°C, cu un maximum de circa 1/4 V la temperatura de 300–350°C, blocul A fiind pozitiv. Rezistența interioară a pilei a variat în intervalul de activitate (250–350°C) între 1000 și 2000 ohmi.

După o funcționare de o oră după răcire, la deschiderea pilei se găsește soluția intactă, dar se constată un foarte abundent și strălucitor depozit de cupru electrolitic în mici cristale plutind la suprafața lichidului și altul aderînd de pereții cavității. Acest depozit, care nu este în proporție cu cantitatea de electricitate care a traversat pila, provine din curenții locali, plecînd din punctele peretelui în contact cu faza gazoasă, străbătînd suprafața de separație lichid-vapori și ajungînd la punctele peretelui în contact cu faza lichidă (pilă locală).

O mică cupă așezată la partea superioară a cavității conținea, cînd aceasta a fost deschisă, o soluție de sulfat de cupru, provenind din condensarea vaporilor. Vaporii conțineau deci sulfat în soluție.



**279.** Rezultatele obținute cu pila de mai sus, m-au făcut să încerc a constitui pile analoge, dar care să poată funcționa la temperaturi și presiuni obișnuite.

Am constatat că este posibil a forma pile din două lichide nemiscibile  $A$  și  $B$ , suprapuse și conținând în soluție o sare a unui metal  $M$ , electrozii fiind din același metal  $M$ , introduși în fiecare din cele două lichide  $A$  și  $B$ .

Funcționarea acestor pile, părea a nu produce nici o reacție chimică.

Dacă cele două lichide sînt apa și alcoolul amilic, saturate de sulfat de zinc, iar electrozii de zinc, f.e.m. poate atinge 0,8 V.

**280.** Observînd că electrozii din metale comune ca zinc, cupru, nichel etc. sfîrșesc prin a fi atacați chiar în circuit deschis și în contact cu soluții saturate, m-am servit ulterior numai de metale inatacabile, platină, aur, iridiu sau grafit Acheson.

Pînă în 1931, am făcut cercetări cu numeroase pile, cercetări din care unele au fost publicate, între altele:

1) Pile cu un singur lichid, în general soluție alcalină de diverse concentrări, în care sînt introduși doi electrozi din metale inatacabile, dintre care unul este de obicei platina platinată.

2) Pile cu un singur lichid alcalin, unul din electrozi fiind complet înmuiat în soluție, celălalt electrod identic cu cel dintîi atingînd numai suprafața lichidului.

3) Pile cu două lichide nemiscibile, conținînd sodă în soluție, electrozii identici fiind de platină.

Forța electromotoare a acestor pile, destul de ridicată, atinge pentru unele 0,7 V.

În același timp, se forma treptat o teorie pentru explicarea funcționării acestor pile și în general a tuturor pilelor electrice și a altor fenomene conexe.

În 1925 am publicat o lucrare sub titlul *Mișcarea perpetuă de speța a 2-a este o consecință necesară a atomisticii* \*).

În această lucrare am expus teoria difuziunii compensate între două medii în contact, limitată, provizoriu, numai la ioni și la molecule neutre; provizoriu, pentru că mă gîndisem de cîtva timp, deja, la rolul important jucat de electroni în producerea f.e.m. a pilelor.

**281.** În mai 1926, am prezentat Societății franceze de fizică, unele din pilele realizate.

\* ) Bul. științ. Acad. Rom., 1925, an. X, nr. 1.

Iată obiecțiile unora din cei mai mari fizicieni ai epocii: Puteți ridica cu pilele dv. o găleată cu apă la al 5-lea etaj? (J. P.).

Pilele dv. sînt interesante, dar să nu spuneți că contrazic principiul al II-lea al termodinamicii! (Ch. F.).

Pilele dv. sînt interesante, dar poate că veți putea să le dați o altă interpretare (M.S.C.).

Trebuie să se producă în interiorul pilelor, compuși de ai platinei, platinite (P. L.).

Bineînțeles acestea nu erau obiecții, ci manifestări, uneori sub formă glumeată, a credinței acestor iluștri savanți în infailibilitatea absolută a celui de-al II-lea principiu; în consecință mi-am urmat cercetările.

**282.** Singura obiecție serioasă și justificată, în ceea ce privește lipsa de reacții chimice în pilele K, a fost făcută prin 1930 de Le Chatelier, care mi-a atras atenția asupra posibilității oxidării sodei în soluție, în apă conținînd oxigen.

Prin acest fenomen, al oxidării sodei, pila arătată la 2) își găsea imediat explicarea, în faptul că în zona superficială a electrolitului în contact cu atmosfera, deci în jurul electrodului care atingea numai suprafața electrolitului, concentrația oxigenului era mult mai mare ca în jurul electrodului complet înmuiat, unde oxigenul dispărea prin oxidarea sodei, oxidare catalizată de suprafața platinei platinată din care era format electrodul. Pila devenea astfel o pilă de concentrație cu oxigen.

Pila arătată la 3) era de asemenea o pilă de concentrație cu oxigen, căci concentrația oxigenului era mai mare în alcoolul amilic conținînd mai puțină sodă ca în soluția apoasă.

În sfîrșit, în pila arătată la 1) consumația de oxigen de către sodă este mai mare în jurul platinei platinată, care catalizează reacția, decît în jurul platinei lucide sau a aurului.

Așadar, pilele 1), 2), 3) erau pile de concentrație cu oxigen, dar diferența de concentrație era datorită unei reacții chimice, oxidarea sodei, de care nu avusesem pînă atunci cunoștință.

Mi s-a părut atunci că în toate pilele K pe care le realizasem pînă atunci, f.e.m. era datorită unor reacții chimice. În urma acestor concluzii pripite, mi s-a părut că teoria mea, produsul unei munci îndelungate, se dărîma și, descurajat, am încetat timp de 7 ani orice experiențe în această direcție.



283. Dar gândul unei posibile contraziceri a principiului al II-lea, prin pile electrice, nu mă părăsea, cu atât mai mult că teoria difuziunii compensate mi se părea ireproșabilă, și că existau fenomene — f.e.m. între două metale deosebite, inatacabile, așezate în apă distilată — inexplicabile prin reacții chimice.

Pe de altă parte avusesem încă din 1926 ideea existenței electronilor liberi în electroliți și a rolului ce-l au electronii în determinarea f.e.m. între două medii diferite în contact.

Am reînceput deci cercetările teoretice, generalizând difuziunea compensată la electroni, întocmind în linii generale prezenta teorie \*).

În 1944 am publicat broșura cu titlul *Nouvelle théorie des piles électriques*, în care se găsesc reunite lucrările făcute până la acea dată.

Am publicat apoi între alte lucrări:

Pila de concentrație cu oxigen, arătând contradicția dintre teoria termodinamică a acestei pile și experiența.

Variația f.e.m. cu presiunea, a pilei Grove cu gaze, arătând presiunile neverosimile la care conduce teoria termodinamică a acestei pile, motivul căruia se datoră aceste presiuni, și confruntarea lor cu experiența.

Pilele  $K'_2$  și  $K_H$ , cu oxigen, respectiv cu hidrogen, care își împrumută energia din mediul ambiant ca și pilele  $K_2$  etc.

Pentru a evidenția energia produsă de pilele  $K$ , am construit un mic motor oscilant funcționând cu energia produsă de una din pilele  $K$ .

Am întocmit o nouă teorie a acumulatorilor electricei.

Am întocmit o nouă teorie a supratensiunii în electroliză, verificată și de propriile mele experiențe.

284. În ce privește principiul al II-lea al termodinamicii, arăt cum se pot explica abaterile de la acest principiu, și importanța lor din punct de vedere cosmologic și biologic.

În cadrul punctului de vedere biologic, arăt rolul determinant și necunoscut al fenomenului fluctuațiilor în procesul apariției vieții pe pământ.

285. Paralel cu lucrările relative la electrochimie, în legătură mai puțin directă cu această disciplină, am cercetat următoarele chestiuni de fizico-chimie:

Difuziunea moleculelor dizolvate în apă;

Tensiunea superficială între două medii deosebite.

286. Termin acest istoric, exprimându-mi mulțumirea că prezenta lucrare sfârșește, totuși, prin a fi publicată astfel cum a fost redactată.

\* ) C. R. Acad. Sci. Paris, 1939, t. 209, p. 474, 509, 790, 988; 1940, t. 210, p. 371.

## CAPITOLUL XXI COMPLETĂRI

### PILA K<sub>2</sub>

287. În august 1940, pila avind ca electrolit apă distilată, este golită de aer, pe cât posibil și închisă la lampă.

Se constată ușor că presiunea aerului rămas în pilă este de circa 1 cm apă.

Până la 14 noiembrie 1942, f.e.m. a pilei a variat în oarecare măsură; la această dată f.e.m. ale elementelor 1—2, 1—3, 1—4, sînt următoarele, în milivoltă:

1942	<u>1—2</u>	<u>1—3</u>	<u>1—4</u>
14 noiembrie . . . . .	.282	.317	.330
17 decembrie . . . . .	.279	.321	.301

La 17 decembrie se pune elementul 1—4 pe 10<sup>5</sup> ohmi și se măsoară tensiunea la borne:

după cîteva secunde . . . . .	270 mV
1' . . . . .	200 „
10' . . . . .	59 „
42' . . . . .	27 „

Se observă că tensiunile la bornele elementelor 1—2, 1—3, rămîn aproape neschimbate; aceasta înseamnă că s-a polarizat (cu oxigen) numai electrodul aur 4.

Circuitul 1—4 fiind deschis, forța electromotoare 1—4 începe imediat să se urce:

	<u>1—2</u>	<u>1—3</u>	<u>1—4</u>
21 decembrie . . . . .	274	318	294

La această dată, 1—4 este din nou pus pe 10<sup>5</sup> ohmi:

după cîteva secunde . . . . .	265 mV
1' . . . . .	190 „
43' . . . . .	20 „
25 ore . . . . .	5,3 „

Se pune apoi 1—4 în scurtcircuit:

23 decembrie . . . . .	273	315	zero
29 „ . . . . .	276	315	zero

Și de data aceasta s-a polarizat numai aurul (electrod 4). La 29 decembrie 1—4 este deschis:

1943	<u>1—2</u>	<u>1—3</u>	<u>1—4</u>
4 ianuarie . . . . .	274	314	361
23 februarie . . . . .	270	302	322

La această dată 1—4 este din nou pus pe 10<sup>5</sup> ohmi:

după 5' . . . . .	280
10' . . . . .	60
30' . . . . .	27

Se deschide circuitul 1—4

	după	31'	.	.	.	40	
		50'	.	.	.	72	
		100'	.	.	.	112	
24 februarie	.	270	.	.	.	284	210
25 august	.	254	.	.	.	291	324
9 septembrie	.	252	.	.	.	290	322

[În anul 1954, pila a fost menținută 24 ore, în vecinătatea imediată a unui bec de 100 W; forțele electromotoare au scăzut și s-au menținut de atunci la valorile:

195—230—250]



## INFLUENȚA TEMPERATURII ȘI LUMINII

**288.** Pentru a vedea care este influența temperaturii și luminii, pila este așezată (la 9 septembrie 1943) în termostat, în obscuritate:

	<i>T</i>	<i>I</i> —2	<i>I</i> —3	<i>I</i> —4	
10 septembrie	49°	278	322	353	obscuritate
27 "	46	264	312	362	"
28 "	46	262	310	360	"
29 "	46	260	308	360	"
30 "	46	258	306	360	"
1 octombrie	46	256	304	360	"
3 "	46	251	300	357	"

Se oprește încălzitul:

	<i>T</i>	<i>I</i> —2	<i>I</i> —3	<i>I</i> —4	
4 octombrie	22°	236	287	346	obscuritate
6 "	22	227	275	325	"
8 "	22	225	270	315	"
12 "	20	220	262	300	"
18 "	20	217	257	294	"
20 "	20	219	257	293	"

Se scoate pila la lumina difuză a laboratorului:

26 octombrie	19°	220	261	300
31 "	19	220	257	284
4 decembrie	19	217	245	288
1944				
18 februarie		212	250	285
20 martie		211	250	285

Aprilie, laboratorul evacuat din cauza bombardamentului.

1945	<i>I</i> —2	<i>I</i> —3	<i>I</i> —4
17 februarie			297
28 august	234	294	336

Scurtcircuit al elementului *I*—4 până la 12 septembrie:

19 septembrie	220	278	267
30 decembrie	206	258	275

1946	<i>I</i> —2	<i>I</i> —3	<i>I</i> —4
12 iulie	212	278	314
2 decembrie	195	250	275
1947	<i>I</i> —2	<i>I</i> —3	<i>I</i> —4
5 februarie	192	245	268
1 august	204	270	300
1948	<i>I</i> —2	<i>I</i> —3	<i>I</i> —4
4 ianuarie	195	254	277
21 iulie			300
14 noiembrie			275
1950	<i>I</i> —2	<i>I</i> —3	<i>I</i> —4
11 ianuarie	189	256	276
1951			
4 iulie			297

**289.** Din observațiile de mai sus rezultă că f. e. m. a tuturor elementelor (*I*—2, *I*—3, *I*—4), ale pilei K, cresc cu temperatura și cu intensitatea luminoasă (chiar difuză). Aceasta se dovedește mai ales prin observațiile în termostat între 10 septembrie și 6 octombrie 1943.

Între 10 septembrie și 3 octombrie f. e. m. cresc cu temperatura dar scad prin lipsa de lumină. Pentru elementele *I*—2 și *I*—3, f. e. m. încep să crească prin urcarea temperaturii și scad apoi sub influența lipsei de lumină.

Pentru elementul *I*—4, cele 2 influențe se compensează.

Între 4 și 20 octombrie temperatura rămânând aproape aceeași, toate f. e. m. scad prin lipsă de lumină.

Coefficienții de temperatură ai elementelor *I*—2, *I*—3, *I*—4, se calculează cu datele între 3 și 10 octombrie 1943, după cum urmează:

Diferența de temperatură,  $\Delta T = 46^\circ - 20^\circ = 26^\circ$ .

Variațiile f. e. m. sînt respectiv:

$$\Delta E_{1,2} = 251 - 219 = 32 \text{ mV}; \quad \Delta E_{1,3} = 300 - 257 = 43 \text{ mV}$$

$$\Delta E_{1,4} = 357 - 293 = 64 \text{ mV}$$

Coefficienții de temperatură medii între 20° și 46° sînt deci

$$\frac{\Delta E_{1,2}}{\Delta T} = \frac{32}{26} = 1,2 \text{ mV/grad}; \quad \frac{\Delta E_{1,3}}{\Delta T} = \frac{43}{26} = 1,6 \text{ mV/grad};$$

$$\frac{\Delta E_{1,4}}{\Delta T} = \frac{64}{26} = 2,4 \text{ mV/grad}.$$

PILA  $K_H$ . CONSTRUCȚIA PILEI

290. În 1951 am construit aparatul pentru producerea sub mică presiune măsurată, a unui hidrogen foarte pur. În figura 60 se vede acest aparat în legătură cu pila cu hidrogen. Această pilă este formată dintr-un tub de sticlă, în care se

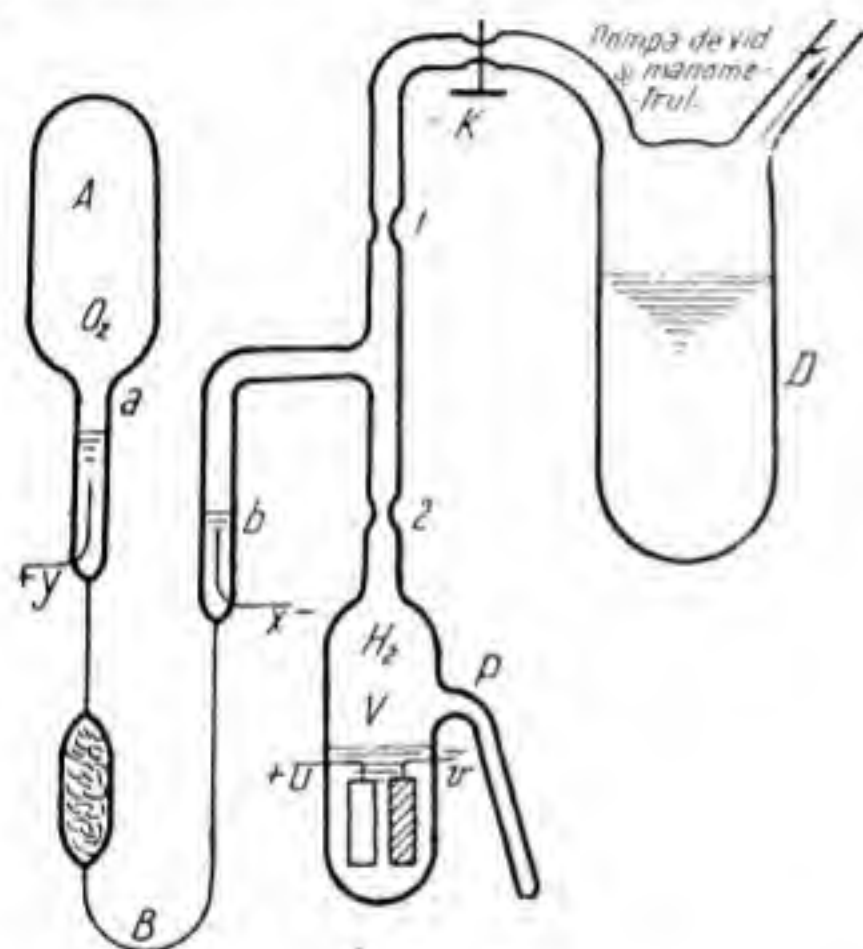


Fig. 60

găsește o soluție diluată de acid sulfuric (0,36%), un electrod de aur  $u$  și altul de platină platinată  $v$  (negativ).

Aparatul pentru producerea hidrogenului cuprinde: un vas  $A$  de volum mare față de volumul  $V$  deasupra electrolitului, un capilar  $B$  și tuburi de diametru mic stabilind legătura între capilar și restul aparatului.

291. Ordinea operațiilor pentru introducerea hidrogenului în pilă este: 1) Se face vid în tot aparatul (pila fără electrolit), încălzind pereții pentru a-i debarasa de aerul aderent. 2) Se

separă aparatul prin cleștele  $K$  de vasul  $D$ , care conține electrolitul destinat pilei. 3) Se fierbe sub vid electrolitul din  $D$ , pentru a-l goli de aer. 4) După răcirea electrolitului se face din nou vid în tot aparatul, și se toarnă electrolitul din  $D$  în pilă și în aparat, astfel ca lichidul să fie deasupra bornelor  $x, y$ , și se verifică că lichidul se găsește la același nivel deasupra bornelor  $x, y$ ; în cazul contrar operațiile 1) și 4) trebuie refăcute. 5) Pompa de vid mergând, se sudează punctul  $I$ . 6) Se electrolizează electrolitul prin bornele  $x, y$  curentul trecând prin electrolitul din capilar, sub o tensiune de circa 100 V, curentul fiind de circa 0,2 mA. Se degajă la borna  $x$ , hidrogenul care intră în spațiul  $V$ , și se dizolvă în electrolit, iar la borna  $y$  se degajă oxigenul care trece în vasul  $A$ .

Diferența de nivel între  $a$  și  $b$ , corectată cu mica contrapresiune a oxigenului din  $A$ , măsoară presiunea hidrogenului în pilă. În capilar se găsește intercalat un tub conținând platină neagră care catalizează combinația hidrogenului cu oxigenul care ar veni din  $A$ . 7) Concomitent se măsoară tensiunea între  $u$  și  $v$ , pe măsură ce crește presiunea hidrogenului. Această tensiune se stabilește foarte încet trebuind câteva zile pentru

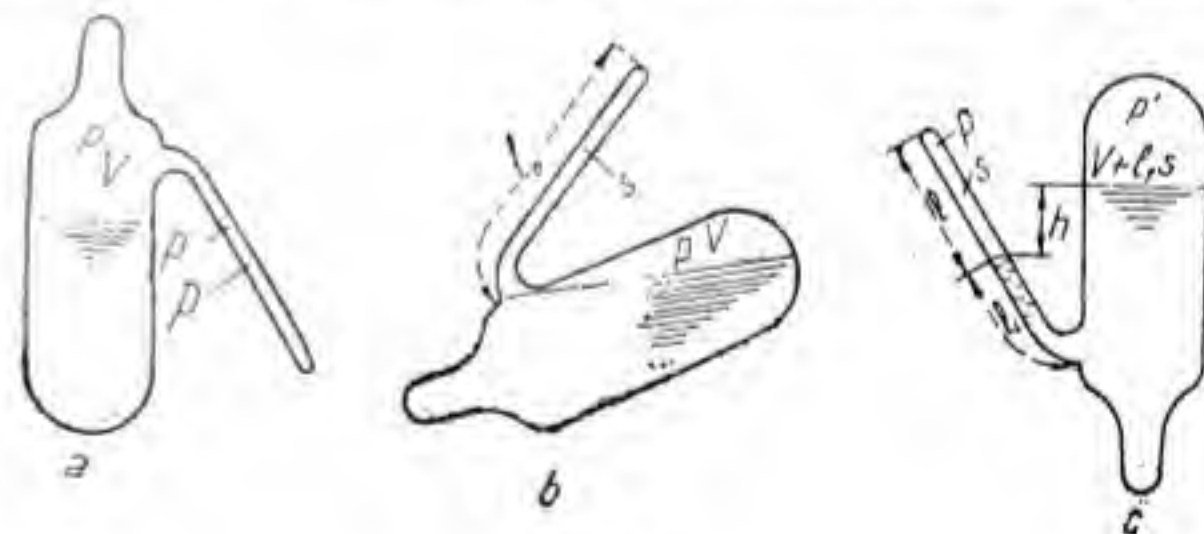


Fig. 61

stabilirea fiecărui echilibru. 8) Când tensiunea atinge maximum și începe să scadă, se sudează punctul 2, separând pila de aparatul de hidrogen.

Construcția pilei  $K_H$  a început la 25 martie 1952, și sudura punctului 2 s-a făcut la 7 august 1952, deci după circa 5 luni, când presiunea măsurată era de 9 mm apă (0,0009 at).



De atunci pila a fost pusă în scurtcircuit, o dată timp de două zile, și altădată timp de cinci zile; f.e.m. stabilindu-se și menținându-se (iulie 1954) la circa 0,15 V.

**292.** Deoarece, prin sudura punctului 2, presiunea hidrogenului ar putea fi modificată, pila este prevăzută cu un dispozitiv care permite oricând măsurarea presiunii hidrogenului, după separarea pilei de aparatul producător de hidrogen.

În figura 61 *a*, se vede vasul conținând lichidul în poziția normală, volumul gazului fiind  $V$ , iar presiunea de măsurat  $p$ ; se rotește vasul aducându-l în poziția din figura 61 *b*, când volumul gazului deasupra lichidului, și presiunea sînt tot  $V$  și  $p$ , iar în tubul subțire de lungime  $l_0$  și secțiune  $s$ , presiunea este tot  $p$ ; se aduce apoi vasul în poziția din figura 61 *c*, lichidul intrînd în tubul subțire pe distanța  $l_1$ , comprimînd gazul de la volumul  $l_0 s$  la volumul  $l s$  și deci presiunea de la  $p$  la  $P = p \frac{l_0}{l}$ ; în vas volumul a crescut la  $V + l_1 s$ , deci presiunea a scăzut la  $p' = p \frac{V}{V + l_1 s}$ .

Se măsoară diferența  $h$  între nivelul lichidului în vas și acela în tubul subțire

$$h = P - p' = p \frac{l_0}{l} - p \frac{V}{V + l_1 s},$$

de unde

$$p = \frac{h}{\frac{l_0}{l} - \frac{V}{V + l_1 s}},$$

iar dacă  $l_1 s$  este neglijabil față de  $V$

$$p = \frac{l h}{l_0 - l} = \frac{l}{l_1} h.$$

Acest procedeu dă pentru presiunea hidrogenului, în pila  $K_H p = 10 \text{ mm apă} = 1/1000 \text{ at.}$

## PILA $K_{mH}$

**293.** Pila  $K_{mH}$  (fig. 62), construită în 1944, are electrodul pozitiv de mercur, cel negativ de platină platinată; electrodul este o soluție diluată de acid sulfuric. Hidrogenul preparat

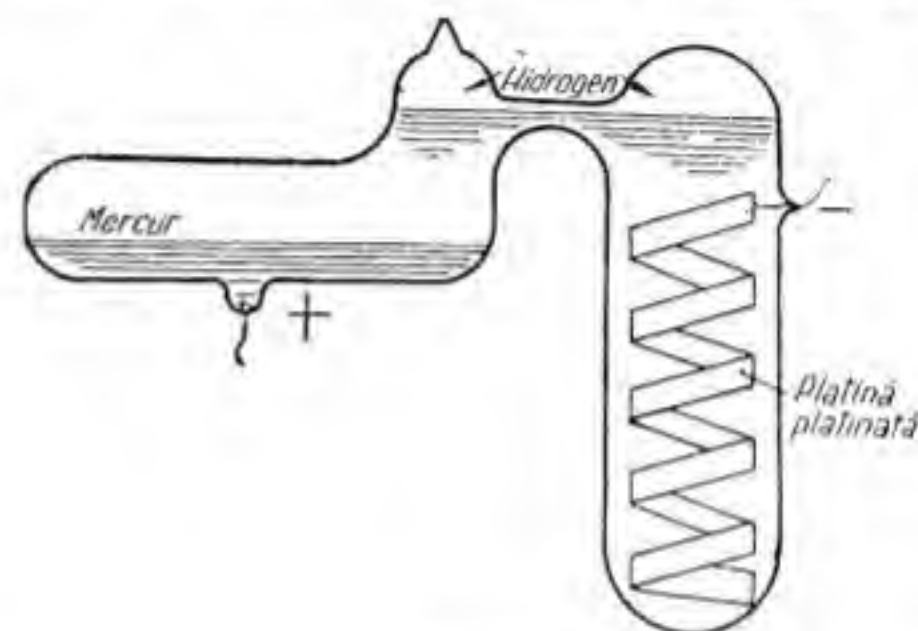


Fig. 62

pe cale chimică și purificat pe cît posibil, se găsește sub o presiune apreciată foarte mică. F.e.m., după mai multe scurtcircuite, s-a fixat la 65 mV.

## CAPITOLUL XXII

## DIVERSE

## POLARIZAREA MULTIPLĂ A ELECTROZILOR

294. Dacă se aplică unui voltmetru cu electrozi identici și inalterabili  $a$  și  $b$  (de aur sau de platină), cîtva timp, o tensiune în sensul  $a \rightarrow b$ , și dacă se leagă apoi voltmetrul cu un galvanometru, acesta este parcurs de un curent tranzitoriu în sensul  $b \rightarrow a$ . În prima operație voltmetrul s-a polarizat, o f.e.m. s-a născut între electrozii care, în timpul operației a doua, trimite curentul tranzitoriu în galvanometru.

Dacă însă, îndată ce am aplicat tensiunea în sensul  $a \rightarrow b$ , aplicăm o tensiune în sensul  $b \rightarrow a$ , și legăm voltmetrul cu galvanometrul, acesta este mai întâi parcurs de un curent în sensul  $a \rightarrow b$ , apoi de un curent în sensul  $b \rightarrow a$ .

Procedînd în același mod, cu o a treia tensiune în sensul  $a \rightarrow b$  galvanometrul este parcurs succesiv de curenți tranzitorii în sensurile  $b \rightarrow a$ ,  $a \rightarrow b$ ,  $b \rightarrow a$ .

Continuînd astfel se pot obține patru sau chiar cinci descărcări succesive ale voltmetrului în galvanometru. Cîteva exemple sînt date în cele ce urmează.

295. Electrozii sînt lame de aur de  $15 \times 30$  mm, depărtate de circa 20 mm. Electrolitul este o soluție de acid sulfuric 4% în volume.

Dispozitivul experimental pentru tensiuni relativ mari este acela din figura 63.

Mijlocul unei baterii de acumulatori de 8 V este legat la unul din electrozi  $A$ , care este legat și la contactul 6 al unui comutator cu șase contacte. Maneta  $C$  a comutatorului este legată la celălalt electrod  $B$ , și permite legătura acestui electrod succesiv pentru încărcarea voltmetrului:

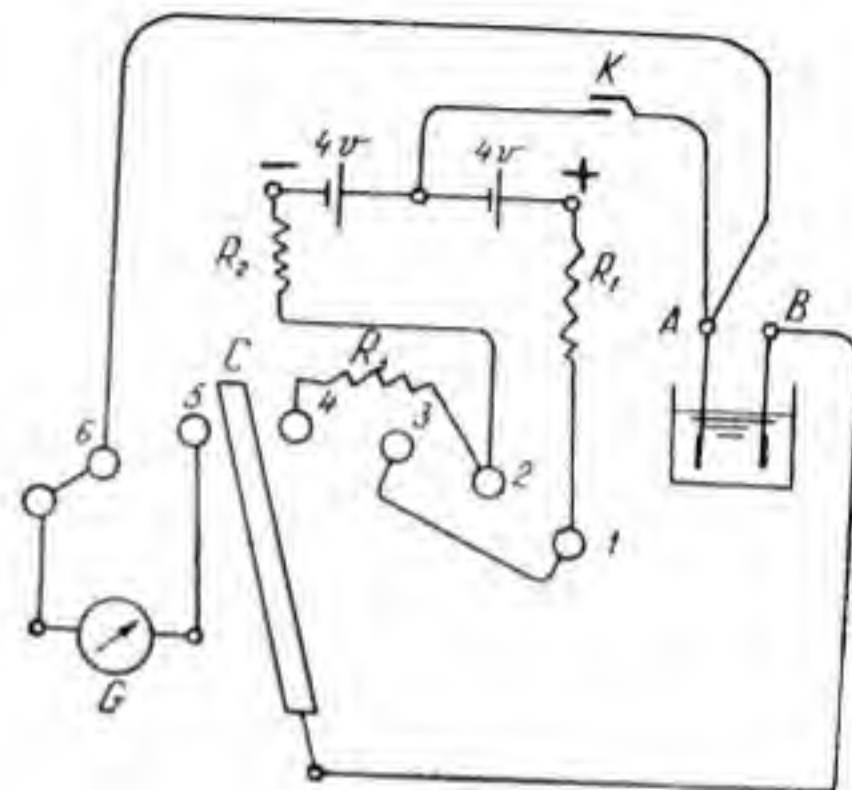


Fig. 63

— prin contactul 1, cu polul pozitiv al bateriei, prin rezistența  $R_1$ , timp de  $t_1$  secunde;

— prin contactul 2, cu polul negativ al bateriei, prin rezistența  $R_2$ , timp de  $t_2$  secunde;

— prin contactul 3, cu polul pozitiv al bateriei, prin rezistența  $R_3$ , timp de  $t_2$  secunde;

— prin contactul 4, cu polul negativ al bateriei, prin rezistența  $R_3$  și  $R_2$ , timp de  $t_4$  secunde.

Maneta trece apoi imediat de pe contactul 4 pe contactul 5, pentru descărcarea voltmetrului în galvanometru.

După terminarea descărcării, voltmetrul poate fi pus în scurtcircuit prin contactul 6.

Galvanometrul este cu pivot (H. B.), de circa 60 ohmi, o diviziune pentru  $0,5 \mu A$ , punctul nul este la mijloc și scara cuprinde 50 de diviziuni de fiecare parte.



Cu  $R_1 = R_2 = 200$  ohmi,  $R_3 = 700$  ohmi,  $t_1 = 20$  s,  $t_2 = 20$  s,  $t_3 = 5$  s,  $t_4 = 2$  s, se obține, pentru valorile maxime ale curenților, în fiecare direcție, exprimate în microamperi, cifrele marcate pe figura 64 (320; 320; 200; 230). Timpii

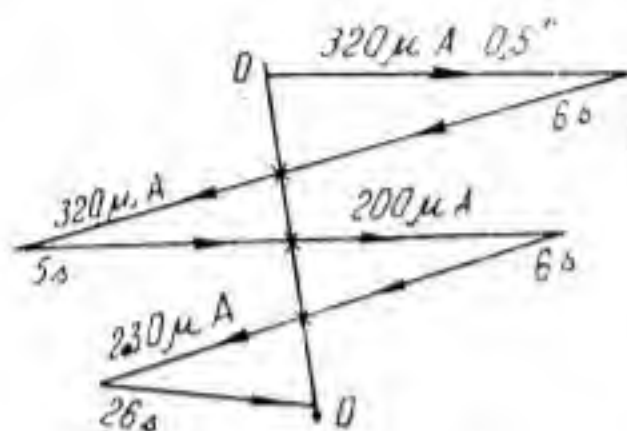


Fig. 64

(cumulativi) când maximii sînt atinși, sînt asemenea marcați pe figura 64 (0,5; 5; 6; 26 s).

Toate datele acestei experiențe pot fi variate convenabil, pentru a obține rezultate analoge.

#### EXPLICAREA POLARIZĂRII MULTIPLE

**296.** În timpul aplicării primei tensiuni  $a \rightarrow b$ , elec-

troliza face să apară oxigen în  $a$ , hidrogen în  $b$ , ambele gaze difuzînd spre electrolit (fig. 65,  $m$ ).

În timpul aplicării celei de-a doua tensiuni  $b \rightarrow a$ , gazele găsindu-se în electrolit la suprafața electrozilor dispar și sînt înlocuite oxigenul prin hidrogen și invers (fig. 65,  $n$ ).

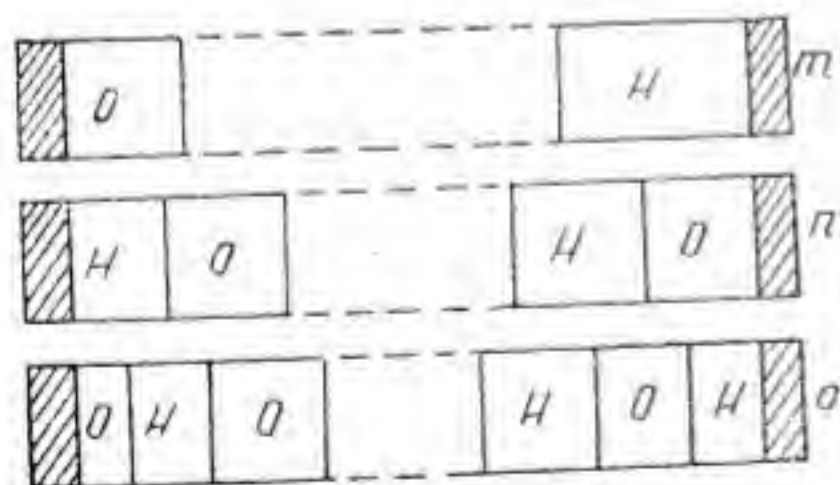


Fig. 65

În timpul aplicării tensiunii a treia  $a \rightarrow b$ , parte din hidrogenul din  $a$  este înlocuit cu oxigen, și parte din oxigenul din  $b$  este înlocuit cu hidrogen (fig. 61,  $o$ ) și așa mai departe.

La descărcare, păturile succesive de gaz dispar, producînd ca într-o pilă Grove, curenți schimbînd alternativ de sens. Desigur că gazele sînt în realitate amestecate, și numai excesul unuia din gaze determină f.e.m.

Negreșit că gazele pătrund și în electrozi, potrivit permeabilității lor, și la descărcare trec în electrolit, producînd efecte ușor de înțeles.

Fenomenul polarizării multiple, pare a nu mai lăsa nici o îndoială asupra naturii — atît de discutată — a polarizării electrolitice, care nu este datorită unei alterări chimice a electrozilor, ci prezenței efective a gazelor rezultînd din electroliză, căci dacă alterarea chimică ar fi cauza primei polarizări, n-ar putea fi cauza polarizărilor ulterioare.

**297.** Fenomenul polarizării multiple se produce chiar pentru tensiuni foarte mici (0,001 V); rezultă de aici că are loc electroliză, cu producere de gaze la electrozi, oricît ar fi de mică tensiunea aplicată unui voltamtru.

#### TRECEREA CURENTULUI ELECTRIC PRIN ELECTROLIȚI FĂRĂ ELECTROLIZĂ

**298.** Potrivit legilor lui Faraday, trecerea curentului prin electroliti provoacă o descompunere a acestora, iar fiecare electrolit cere o anumită tensiune pentru ca, curentul să atingă o valoare apreciabilă. Nu mai este astfel cînd electrolitul dizolvă unul din produsele descompunerii sale de către curent.

O soluție de iodură de potasiu și de iod este străbătută de curent, fără descompunere și sub o cît de mică tensiune; intensitatea curentului și f.e.m. de polarizare corespunzătoare depind de concentrația iodului în soluție.

**299.** Diagramele din figurile 66 și 67 dau f.e.m.  $e$  de polarizare, în funcție de curenții permanenți  $i$ , străbătînd un voltmetru care conține succesiv, soluții de 50% iodură de potasiu și cu 4, 8 și 30% iod (50 g de KJ și respectiv 4,8 și 30 g de J, pentru 100 cm<sup>3</sup> de soluție). Electrozii de platină, dreptunghiulari, de 20 × 25 mm, sînt așezați la 6 mm unul de altul, fie vertical, fie orizontal, anodul fiind sus sau jos.

Forțele electromotoare de polarizare au fost calculate scăzînd din tensiunea aplicată, căderea ohmică între electrozi, rezistența între aceștia (măsurată la puterea Kohlrausch), fiind

la 26°,5 de 0,184 ohmi, pentru soluțiile cu 1 și 8% iod, și de 0,215 ohmi pentru soluții cu 30% iod.

Curenții, corespunzând la aceeași f.e.m. de polarizare, sînt incomparabili mai mari, cînd soluțiile de iodură conțin iod, decît atunci cînd nu conțin iod. Spre exemplu, pentru o f.e.m. de 6 mV, pentru soluții cu 30% iod, electrozii fiind orizontali cu anodul sus, curentul permanent este de 100 mA, pe cînd

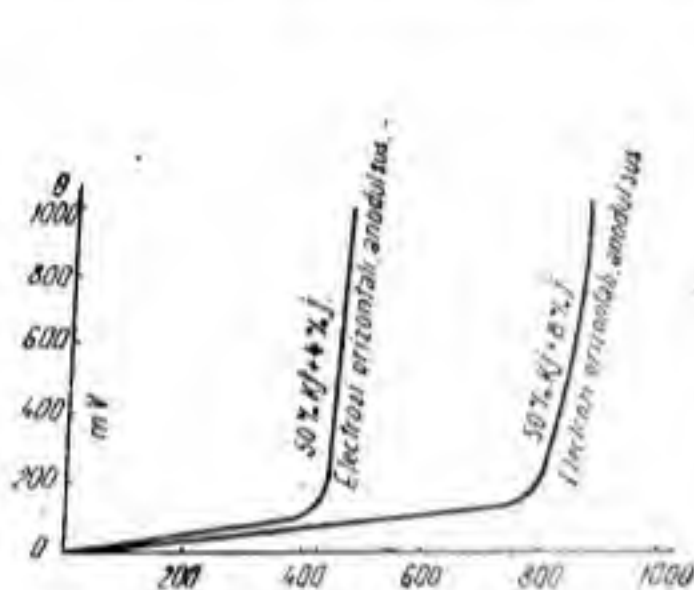


Fig. 66

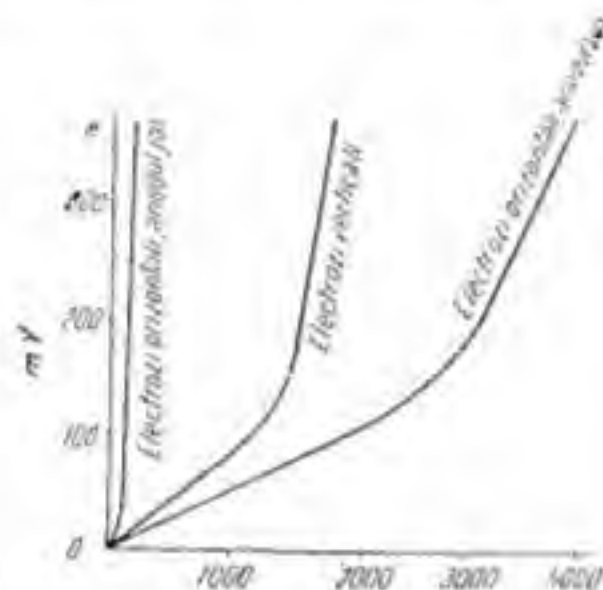


Fig. 67

fără iod, curentul permanent nu atinge 0,0006 mA; pentru 170 mV, curenții sînt respectiv de 2950 și 0,018 mA.

Astfel, pentru aceeași f.e.m., curentul, în cazul soluției iodate, este de circa 150 000 de ori mai mare decît în soluție fără iod.

**300.** Explicația acestor rezultate este următoarea. Atomii de iod, în contact cu catodul, primesc un electron și devin ioni  $I^-$  care, sub influența cîmpului, se îndreaptă spre anod unde, pierzînd electronul devin atomi de iod. Concentrația iodului crește la anod și scade la catod, dînd loc la f.e.m. de polarizare \*). Curentului electric datorit mișcării ionilor de iod,  $I^-$ , de la catod spre anod, îi corespunde în sens contrar, un curent de atomi de iod, datorit difuziunii acestora. Electricitatea negativă singură, este astfel transportată prin convecție de la catod la anod. Electrozii fiind orizontali, cu anodul sus

\*) O mică concentrație de KI se produce în același timp la catod.

(fig. 68, a), gravitatea acționează asupra atomilor de iod în sensul difuzării lor, aceasta crește și polarizarea este mai mică ca în cazul electrozilor verticali. Un fenomen contrariu, dar mai accentuat, se produce cînd anodul este jos (fig. 68, b), iar stabilirea curentului permanent cere vreo 10 ore, pe cînd dacă electrozii sînt verticali sau orizontali cu anodul sus, curentul atinge valoarea definitivă în cîteva minute.

F.e.m. de polarizare este proporțională cu curentul pînă la o anumită valoare a curentului. Această valoare limită crește cu concentrația iodului,  $P$ , în soluție; crește de asemenea cînd difuziunea este înlesnită de gravitație. Peste această limită, polarizarea crește repede cu curentul, ajungînd la electroliză pentru aproape 1200 mV.

Toate aceste particularități își găsesc explicația în expresia f.e.m. de polarizare, care este aceea a f.e.m. a pilei de concentrație cu iod

$$e = \frac{RT}{2} \ln \frac{P+p}{P-p}$$

$p$  fiind creșterea concentrației de iod la anod și scăderea ei la catod.

Pentru valorile mici ale lui  $p/P$ ,

$$e = RT \frac{p}{P},$$

iar  $p$  este proporțional cu curentul. Într-adevăr, dacă  $a$  este distanța între electrozi, presupusă destul de mică, difuziunea  $\Delta$  poate fi reprezentată prin

$$\Delta = \alpha \frac{2p}{a} = \beta p,$$

$\alpha$ ,  $\beta$  fiind coeficienți de proporționalitate.

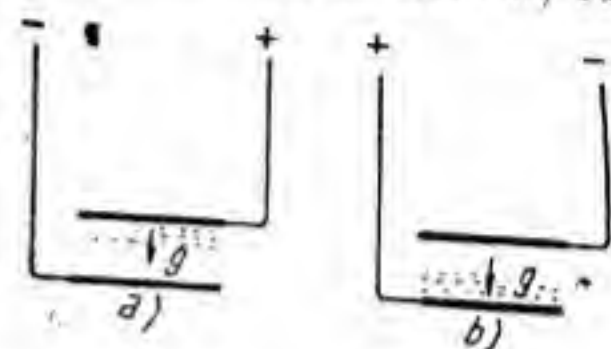


Fig. 68



Pe de altă parte, la echilibru, numărul de atomi de iod produși de curent în vecinătatea anodului, trebuie să fie egal cu numărul de atomi plecând de la anod prin difuziune, trebuie deci ca

$$\gamma i dt = \Delta dt = \beta p dt$$

$$p = \lambda i$$

deci

$$e = \mu i$$

$\gamma$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$  fiind coeficienți de proporționalitate.

#### PILA ELECTRICĂ FOLOSIND ENERGIA DE OXIDARE A ALCOOLULUI

**301.** Pila Becquerel este formată dintr-o soluție de sodă caustică și din alta de acid azotic, separate printr-un perete poros de caolin; în fiecare soluție se găsește un electrod de platină. F.e.m. a pilei nu atinge un volt, și polarizarea cu oxigen a anodului este destul de rapidă.

În scopul de a împiedica polarizarea anodului, și a mări f.e.m., am adăugat soluții de sodă, alcool metilic în proporție convenabilă și am întrebuințat un anod de platină platinată.

În aceste condiții f.e.m. a pilei crește, întrecând 2 V pentru concentrații mari, pentru că platina platinată catalizând oxidarea alcoolului, face să dispară oxigenul care se găsește totdeauna în soluția de sodă înconjurând anodul, face să crească concentrația  $[e]_a$ , a electronilor la suprafața anodului și mărește deci f.e.m. a pilei.

Pe de altă parte, când pila debitează, platina platinată catalizând oxidarea alcoolului prin oxigenul care apare la anod, împiedică în foarte mare măsură polarizarea acestui electrod.

Energia pilei este produsă, în parte, de oxidarea alcoolului; se formează în jurul anodului aproape numai acid formic, care cu soda dă formiat de sodă.

Numeroase experiențe au fost făcute cu un dispozitiv cuprinzând:

Un pahar care conține soluția alcalină, un vas poros de caolin înmuiat în această soluție care conține acidul, electrodul pozitiv de grafit Acheson așezat în acid și electrodul negativ

format din una sau două lame subțiri de platină platinată de  $2 \times 9$  cm, așezat în soluția alcalină.

Soluția alcalină conține, pentru 230 cm<sup>3</sup>, 50 g sodă caustică și 50 cm<sup>3</sup> alcool metilic și o soluție cu 33 % acid azotic; f.e.m., după câteva ore de funcționare și câteva minute de repaus este de 1,83 V; rezistența interioară a pilei, datorită mai ales vasului poros, este de circa 0,53 ohmi.

Iată rezumate în tabloul nr. 9, detaliile unei experiențe; în acest tablou,  $i$  este curentul debitat, în miliamperi;  $t$  timpul în minute;  $v$ , tensiunea în volți la bornele pilei;  $a$ , polarizarea anodului, în volți, adică ridicarea potențialului anodic măsurată în raport cu un electrod martor, așezat în soluție alcalină.

Tabloul nr. 9

$i$	0	2	6	17	56	122	250	475	800
$t$	0	5	14	22	29	32	35	43	120
$v$	1,71	1,65	1,60	1,54	1,47	1,40	1,28	1,05	0,80
$a$	0	0,06	0,12	0,18	0,23	0,28	0,33	0,43	0,58

După întreruperea curentului, tensiunea la borne se ridică imediat la 1,81 V, tensiune superioară a celei de la începutul descărcării.

Continuând descărcarea, după 10 minute de întrerupere, găsim (tabloul nr. 10).

Tabloul nr. 10

$i$	880	800	880	1000	1100	1000/840	828
$t$	130	270	272	360	362	405	470
$v$	0,84	0,70	0,78	0,50	0,57	0,49/0,42	0,39
$a$	0,52	0,60	0,51	0,66	0,54	0,57/0,78	0,84

Cinci minute după întreruperea curentului f.e.m. este de 1,83 V.

Cifrele se referă la temperatura camerei, și la anodul format din cele două lame de platină, afară de ultimul interval (405—470'), unde s-a suprimat o lamă, în scopul de a obține o densitate de curent mai mare.

Tablourile nr. 9 și 10 arată o polarizare a anodului. Acest efect este datorit faptului că, *inevitabil*, o foarte mică parte din curentul produs pune în libertate oxigenul care se acumulează la suprafața platinei. Dacă densitatea de curent nu este prea mare, un echilibru se stabilește prin difuziunea și reducerea oxigenului, polarizarea păstrează o valoare constantă. Dar dacă densitatea anodică a curentului întrece o anumită *limită*, polarizarea crește din ce în ce mai repede; curentul scade repede și oxigenul se degajă în mare cantitate, anodul este saturat de oxigen și cataliza nu se mai produce.

Se poate atunci reduce densitatea curentului la o valoare infimă, la mai puțin de 0,005 mA/cm<sup>2</sup>, fără ca polarizarea anodului să scadă sub 1,4 V. Dar este de ajuns să se întrerupă timp de câteva minute curentul, pentru ca polarizarea să dispară complet.

*Limita* densității curentului menționată mai sus, depinde de starea platinării, de soluție, dar mai cu seamă de temperatură; mărirea temperaturii micșorează polarizarea și mărește densitatea limită, cel puțin pînă la 70°C.

Reacțiile chimice în interiorul pilei se reduc la neutralizarea acidului azotic prin hidroxidul de sodiu, la formarea acidului formic prin oxidarea alcoolului și la neutralizarea acestui acid prin hidroxidul de sodiu.

Căldura dezvoltată de aceste reacții este aproximativ de 40 de kcal, sau

$$\frac{40 \times 4180}{96500} = 1,73 \text{ joule/coulombi,}$$

cifra care coincide satisfăcător cu f.e.m. observată.

Se obțin rezultate analoge, dar mai puțin bune, înlocuind alcoolul metilic cu un alt agent reducător ca, alcoolul etilic, zahărul etc.

## CAPITOLUL XXIII

# DIFUZIUNEA LIBERĂ ȘI ÎN CÎMP DE FORȚE A MOLECULELOR DIZOLVATE ÎN APĂ

## DETERMINAREA COEFICIENTULUI DE DIFUZIUNE\*)

302. Concepția modernă a fenomenelor fizico-chimice se sprijină pe existența, astăzi necontestată, a particulelor discrete de materie, molecule, atomi, ioni, electroni. Aceste particule se agită în toate sensurile, se lovesc unele de altele și se distribuie după legile hazardului. Continuul vechii fizici a făcut loc discontinuului.

Se păstrează totuși în tratatele de fizică — din cauza simplității lor — unele raționamente sprijinite pe concepția materiei continue, chiar atunci cînd este vorba de fenomene atribuite tocmai jocului individual al moleculelor, procedeu comod dar evident incorect.

Acesta este, în special, procedeul adoptat pentru stabilirea difuziunii unui corp dizolvat într-un lichid.

Moleculele corpului dizolvat, conținute într-o tranșă  $dx$  a soluției se mișcă — se spune — căci ele sînt supuse pe o față a tranșei la o forță  $ps$  și pe cealaltă față la forța  $(p + \frac{dp}{dx} dx)s$ ;  $p$  fiind presiunea osmotică și  $s$  suprafața tranșei.

*Dar se neglijează a se arăta ce sens poate avea o forță de presiune, aplicată unor molecule separate unele de altele și în continuă agitație.*

\*) Lucrare publicată în Bul. științ. Acad. Rom., 1925.



Se presupune încă, consecință necesară dar inexactă a unei concepții greșite, că moleculele sînt supuse, din partea mediului în care se mișcă, unei rezistențe proporționale cu viteza.

În realitate, în fenomenul difuziunii, moleculele care difuzează nu sînt supuse la nici o forță sau rezistență-forță; ele înaintează datorită agitației lor în toate sensurile. Viteza la înaintare, într-o direcție oarecare, este aceeași și determinată de forța vîe mijlocie (temperatură) și de lungimea medie a liberului parcurs între două șocuri consecutive contra moleculelor solventului.

**303.** Să căutăm difuziunea unei soluții ale cărei concentrații variază în direcția  $Ox$ , rămînînd aceeași în plane normale pe  $Ox$ .

Vom admite pentru simplificare, că toate moleculele corpului dizolvat au aceeași viteză de agitație  $u_0$  și că liberul parcurs al moleculelor corpului, între două șocuri consecutive cu moleculele solventului, are totdeauna aceeași valoare.

Soluția este presupusă destul de diluată, pentru ca numărul de șocuri ale mo-

leculelor dizolvate între ele, să fie neglijabil față de numărul de șocuri cu moleculele solventului.

Componenta  $\lambda$  a liberului parcurs în direcția  $Ox$  variază după înclinarea mișcării pe  $Ox$ , de la zero la  $\lambda_0$ , tot astfel componenta  $u$  a vitezei în direcția  $Ox$  variază de la zero la  $u_0$ . Este ușor de văzut că toate valorile liberului parcurs și ale vitezei  $u$ , între valorile extreme, sînt egal de probabile, observînd că suprafața zonelor sferice, de aceeași înălțime, pe care se distribuie vitezele de aceeași înclinare pe  $Ox$ , sînt egale.

Toate moleculele corpului dizolvat care străbat un plan  $A$  normal pe  $Ox$  (fig. 69) în intervalul de timp  $t_0 = \frac{\lambda_0}{u_0}$  care se-

pară două șocuri consecutive, sînt cuprinse între două plane  $A_1, A_2$ , paralele cu  $A$  și situate de o parte și de alta la distanța  $\lambda_0$ . În timpul  $t_0$  moleculele se ciocnesc o singură dată și iau după ciocnire, o viteză  $u$ , a cărei componentă după  $Ox$  variază de la zero la  $u_0$ .

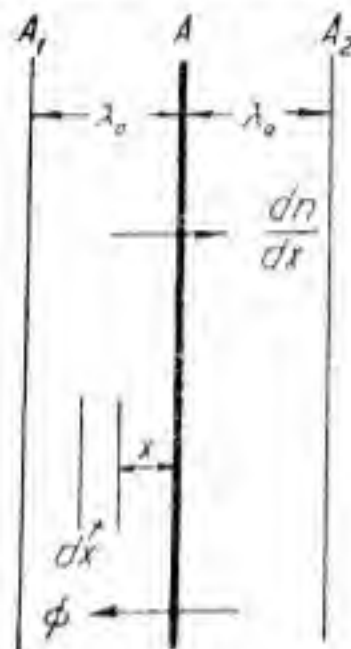


Fig. 69

Vom considera moleculele din momentul cînd primesc un singur șoc. Vom observa că distribuția punctelor de șoc este aceeași ca a moleculelor. Fie  $n$  concentrația moleculelor în planul  $A$  și  $\frac{dn}{dx}$  variația ei în direcția  $Ox$ . Fie  $t$  timpul în momentul șocului, socotit de la începutul intervalului de timp  $t_0$  considerat.

Numărul punctelor de șoc conținute într-o tranșă de grosime  $dx$ , situată la distanța  $x$  de  $A$ , în regiunea  $A_1 - A$  și de suprafață unitate, este

$$\left( n - \frac{dn}{dx} x \right) dx;$$

acesta este și numărul de molecule ieșind din tranșe, la intervale de timp uniform distribuite între zero și  $t_0$ . Dar numai jumătate din moleculele a căror viteză  $u$  și momentul plecării  $t$ , satisfac condiției

$$u(t_0 - t) > x$$

vor ajunge pe planul  $A$  și îl vor străbate.

Produsul  $u(t_0 - t)$  variază de la  $ut_0$  la zero; trebuie deci socotite numai moleculele al căror produs  $u(t_0 - t)$  este cuprins între  $u_0 t_0$  și  $x$ , numărul acestor molecule este evident

$$\frac{1}{2} \left( n - \frac{dn}{dx} x \right) dx \frac{u_0 t_0 - x}{u_0 t_0} = \frac{1}{2 \lambda_0} \left( n - \frac{dn}{dx} x \right) (\lambda_0 - x) dx,$$

căci produsul  $ut$  este asemenea uniform distribuit.

Numărul total al moleculelor ieșind din  $A_1 - A$  prin fața  $A$  în timpul  $t_0$ , va fi deci

$$\frac{1}{2 \lambda_0} \int_0^{\lambda_0} \left( n - \frac{dn}{dx} x \right) (\lambda_0 - x) dx = \frac{\lambda_0}{4} \left( n - \frac{\lambda_0}{3} \frac{dn}{dx} \right)$$

și în unitatea de timp

$$\frac{u_0}{4} \left( n - \frac{\lambda_0}{3} \frac{dn}{dx} \right). \quad (98)$$

În regiunea  $A_2 - A$  trec în sens invers

$$\frac{u_0}{4} \left( n + \frac{\lambda_0}{3} \frac{dn}{dx} \right) \quad (99)$$

Diferența va reprezenta difuziunea prin unitatea de suprafață a lui  $A$

$$\Phi = \frac{\lambda_0 \mu_0}{6} \frac{dn}{dx} = K \frac{dn}{dx}$$

Ajungem astfel la rezultatul cunoscut: difuziunea este proporțională cu variația de concentrație, dar ajungem și la determinarea explicită a coeficientului de difuziune,  $K$ , rezultat pe care-l credem nou.

304. Înlocuind pe  $u_0$  prin valoarea care rezultă din relația cunoscută

$$M u_0^2 = 3RT$$

$M$  fiind masa moleculei-gram a corpului dizolvat,  $R$ , constanta gazelor,  $T$ , temperatura absolută, obținem

$$K = \frac{\lambda_0}{\sqrt{12}} \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

Verificarea acestei formule nu este posibilă, în ceea ce privește variația lui  $K$  cu temperatura, deoarece datele experimentale lipsesc, apoi pentru că asociația moleculară, atât a solventului cât și a corpului dizolvat, variază cu temperatura și face să varieze  $\lambda_0$  și  $M$  în proporții necunoscute.

Tot ce se poate spune este că, coeficientul de difuziune trebuie să crească mai repede ca  $\sqrt{T}$ .

Se poate însă spera o verificare aproximativă a variației lui  $K$  cu masa moleculară. Pentru moleculele neelectrolitilor; la aceeași temperatură trebuie să avem

$$K \sqrt{M} = \text{const.}$$

dacă se presupune un același  $\lambda_0$  pentru diferiții corpi dizolvați în același solvent. În tabloul nr. 11 sînt prezentate rezultatele obținute, cu datele găsite în tabelele Landolt, pentru neelectroliti dizolvați în apă.

Este sigur că moleculele dizolvate sînt mai mult sau mai puțin polimerizate; este de asemenea sigur că  $\lambda_0$  trebuie să fie cu atât mai mic cu cît molecula este mai grea, astfel se explică pentru ce produsul  $K\sqrt{M}$  variază și scade în general, cînd greutatea moleculară crește.

Tabloul nr. 11

Corp dizolvat		$\sqrt{M}$	$K$ Zile/cm <sup>2</sup>	$K\sqrt{M}$
Clor	Cl <sub>2</sub>	8,4	1,62	10,3
Brom	Br <sub>2</sub>	12,7	0,8	10,2
Iod	I <sub>2</sub>	15,9	0,5	8,0
Oxigen	O <sub>2</sub>	5,6	1,62	9,0
Hidrogen	H <sub>2</sub>	1,4	4,45	6,2
Zahăr	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	18,5	0,35	6,5
Rezorcină	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10,5	0,75	7,9
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	9,7	0,80	7,9
Alcool etilic	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	6,8	1,11	7,6
Alcool amilic	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	9,4	0,88	8,3
Albumină	C <sub>75</sub> H <sub>112</sub> O <sub>22</sub> N <sub>16</sub> S	40,1	0,063	2,5

Lăsînd la o parte albumina, media lui  $K\sqrt{M}$  este de aproximativ 8,2, cu  $K$  exprimat în zile/cm<sup>2</sup>; și 0,000095 cu  $K$  exprimat în C.G.S. Rezultă pentru valoarea liberului parcurs al moleculelor dizolvate în apă

$$\lambda_0 = K \sqrt{M} \sqrt{\frac{12}{RT}}$$

în care  $R = 8,32 \cdot 10^7$  CGS,  $T = 290^\circ$ ,  $K\sqrt{M} = 0,000095$

$$\lambda_0 = 2,12 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Formula,  $K\sqrt{M} = 8,2$ , ar putea, poate pentru unele corpuri, să ridice incertitudine asupra valorii masei moleculare.

#### LUCRUL MECANIC AL MOLECULELOR DIZOLVATE, TRECÎND DE LA O CONCENTRAȚIE LA O CONCENTRAȚIE MAI MICĂ

305. Lucrul mecanic  $\theta$  produs de moleculele dizolvate cînd trec de la presiunea osmotică  $p_2$  la presiunea  $p_1$  este dat de formula

$$\theta = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (100)$$

sau înlocuind presiunile osmotice cu concentrațiile  $n_2$ ,  $n_1$

$$\theta = RT \ln \frac{n_2}{n_1} \quad (101)$$



Formula (100), deci și (101) este stabilită în baza ipotezei lui Van't Hoff, potrivit căreia presiunea osmotică a unor molecule în soluție este egală cu presiunea unui gaz ipotetic, care ar avea același număr de molecule pe unitatea de volum.

Dar această ipoteză este *conventională*, nu corespunde unei realități.

Formula (101) poate fi însă stabilită folosind — cum am procedat pentru stabilirea difuziunii libere — numai agitația dezordonată a moleculelor, fără a recurge la ipoteza lui Van't Hoff.

În acest scop, să considerăm două soluții 1 și 2, în contact, în care moleculele se găsesc la concentrațiile diferite  $n_2, n_1$ .

Îndată ce contactul între soluții este stabilit, moleculele difuzează din 2 în 1, pînă cînd soluțiile ajung să aibă aceeași concentrație cuprinsă între  $n_1$  și  $n_2$ . Difuziunea se face, la temperatura constantă, fără dezvoltare de energie, fără absorbție de căldură.

Să presupunem însă că la suprafața de contact A (fig. 70) există un câmp de forțe  $F$ , de direcția  $1 \rightarrow 2$ , localizat — pen-

tru comoditatea calculului — între două plane  $A_1, A_2$ , paralele cu A și la distanța  $\lambda_0$  de A. Acest câmp exercită o forță  $F$  pe molecula-gram, și reduce parțial difuziunea; iar dacă  $F$  este destul de mare, suprimă difuziunea. În acest din urmă caz se stabilește echilibrul statistic între cele două soluții, adică tot atîtea molecule trec într-un sens cîte trec în sens contrar.

Să stabilim relațiile între  $n_1, n_2, F$  și difuziunea  $\Phi$ .

Moleculele care intră în câmpul de forțe prin planul  $A_1$  își măresc viteza cu  $\Delta u_0$ , iar cele ce intră prin planul  $A_2$ , își micșorează viteza tot cu  $\Delta u_0$  dacă, cum este cazul, variațiile vitezei sînt mici față de viteză.

Aplicînd formulele (98), (99), înlocuind pe  $u_0$  cu  $u_0 + \Delta u_0$  respectiv cu  $u_0 - \Delta u_0$ , numărul moleculelor care străbat suprafața A, venind din  $A_1$  sau  $A_2$ , sînt respectiv

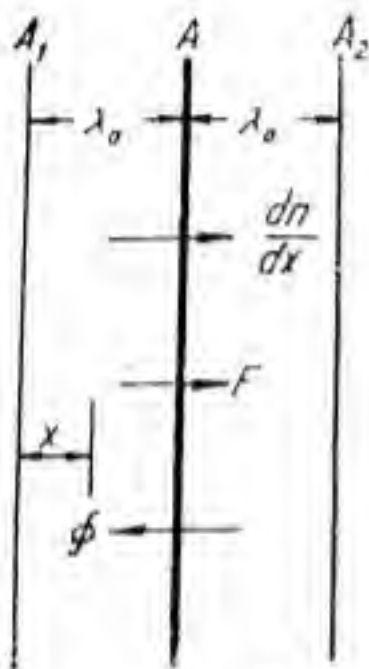


Fig. 70

$$\frac{u_0 + \Delta u_0}{4} \left( n - \frac{\lambda_0}{3} \right) \frac{dn}{dx}; \quad \frac{u_0 - \Delta u_0}{4} \left( n + \frac{\lambda_0}{3} \right) \frac{dn}{dx}.$$

Diferența lor reprezintă difuziunea moleculelor din 2 în 1

$$\Phi = \frac{\lambda_0 u_0}{6} \frac{dn}{dx} - \frac{n}{2} \Delta u_0. \quad (102)$$

Dar

$$\Delta \left( \frac{1}{2} M u_0^2 \right) = M u_0 \Delta u_0 = F \lambda_0,$$

$$M u_0^2 = 3 R T,$$

deci

$$\Delta u_0 = \frac{F \lambda_0}{3 R T}.$$

Înlocuind în (102) pe  $\Delta u_0$  cu această valoare obținem

$$\Phi = \frac{\lambda_0 u_0}{6} \left( \frac{dn}{dx} - \frac{n F}{R T} \right).$$

Fiecare moleculă-gram care trece din 2 în 1 execută lucrul mecanic  $2 F \lambda_0$  și absoarbe cantitatea corespunzătoare de căldură. Dar pe măsură ce  $F$  crește, numărul de molecule trecînd din 2 în 1 scade și se anulează ( $\Phi = 0$ ) pentru

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n F}{R T},$$

cînd se stabilește și echilibrul statistic.

Din relația precedentă scoatem

$$F dx = R T \frac{dn}{n},$$

sau în termeni finiți, 0 fiind lucrul mecanic executat de moleculă-gram cînd trece din 2 în 1

$$\int_0^{2\lambda_0} F dx = 2\lambda_0 F = 0 = \int_{n_1}^{n_2} R T \frac{dn}{n}$$

sau

$$\theta = RT \ln \frac{n_2}{n_1}$$

Ajungem astfel la formula (101), fără a recurge la ipoteza lui Van't Hoff, renunțând, în consecință, la noțiunea formalistă de presiune osmotică a moleculelor dizolvate, înlocuind-o cu noțiunea concretă de concentrație.

## CAPITOLUL XXIV

## TENSIUNEA SUPERFICIALĂ LA SUPRAFAȚA DE CONTACT ÎNTRE LICHID ȘI VAPORII SĂI SATURAȚI

306. Îmi propun să arăt aici, contrariu părerii în general admisă, că tensiunea superficială la suprafața de contact lichid-vapori saturați este egală cu suma, iar nu cu diferența, tensiunilor superficiale ale lichidului și vaporilor, considerate separat.

### PRESIUNEA ÎN INTERIORUL FLUIDELOR ÎN ECHILIBRU

307. Este necesar, mai întâi, să precizăm valoarea presiunii în interiorul unui lichid și în interiorul vaporilor saturați cu care se găsește în contact.

Să considerăm, în acest scop, dispozitivul bine cunoscut din figura 71, servind la măsurarea tensiunii superficiale: I faza lichidă, II faza vapori,  $T$  tub capilar.

În interiorul lichidului, ca și în interiorul vaporilor, presiunea este dată peste tot, inclusiv în vecinătatea imediată a suprafeței de separație, fie că această suprafață este convexă, fie că este concavă, prin formula hidrostatică. În punctul  $M_1$  presiunea este deci

$$p_1 = p_0 - h_1 \rho_1 g$$

și în punctul  $M_2$

$$p_2 = p_0 - h_2 \rho_2 g,$$



$h_1, h_2$  fiind înălțimile punctelor  $M_1, M_2$ , deasupra părții plane a suprafeței de separație lichid-vapori,  $p_0$ , presiunea la nivelul acestui plan,  $\rho_1, \rho_2$ , densitățile respective ale lichidului și vaporilor, presupuse constante pe toată întinderea fiecărei faze;  $g$ , accelerația gravitației.

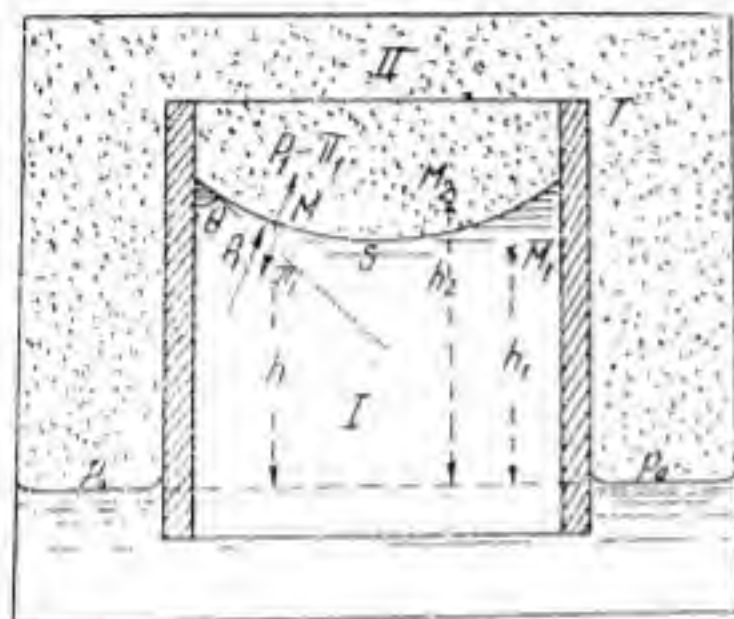


Fig. 71

Dacă adăugăm la presiunile hidrostatice mai sus definite, presiunile interne  $K_1, K_2$ , constante în interiorul fiecărei faze, obținem presiunile totale

$$P_1 = p_0 - h_1 \rho_1 g + K_1,$$

$$P_2 = p_0 - h_2 \rho_2 g + K_2.$$

Cînd punctele  $M_1, M_2$  sînt infinit vecine de punctul  $M$  situat pe suprafața de separație

$$h_1 = h_2 = h,$$

$$P_1 = p_0 - h \rho_1 g + K_1,$$

$$P_2 = p_0 - h \rho_2 g + K_2.$$

## PRESIUNEA NORMALĂ A LUI LAPLACE

308. Se știe după Laplace, că pătura superficială a lichidului, atrasă de moleculele din interior, exercită asupra lichidului o presiune normală (provocînd o autocompresiune a lichidului), a cărei valoare este în cazul suprafeței convexe (fig. 71).

$$\pi_1 = K_1 - H_1 \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$R_1, R_2$  fiind razele de curbură principale ale suprafeței  $S$  a lichidului în punctul considerat  $M$ ;  $K_1$ , presiunea normală corespunzînd la o suprafață plană ( $R_1 = R_2 = \infty$ ), și constituind presiunea internă a lichidului;  $H_1$  constanta lui Laplace, caracteristică a lichidului.

Vom avea asemenea pentru vapori

$$\pi_2 = K_2 + H_2 \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$K_2, H_2$  fiind constantele caracteristice ale vaporilor, a căror suprafață este concavă.

### VALOAREA LUI $H_1 + H_2$

309. Vom găsi o relație între  $H_1, H_2$  și înălțimea  $h$  a coloanei capilare, scriînd condiția de echilibru a suprafeței de separație  $S$ .

Suprafața  $S$  este supusă din partea lichidului :

- la presiunea  $P_1$  dirijată spre exteriorul lichidului;
- la presiunea normală  $\pi_1$  a lui Laplace, dirijată spre interiorul lichidului.

Rezultanta presiunii exercitată de lichid pe suprafața  $S$  este deci

$$P_1^* = P_1 - \pi_1 = p_0 - h \rho_1 g + H_1 \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (103)$$

dirijată spre exteriorul lichidului.

\* Am avea de asemenea pentru presiunea exercitată de vapori asupra suprafeței  $S$

$$P_2^s = P_2 - \pi_2 = p_0 - h \rho_2 g - H_2 \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (104)$$

dirijată spre exteriorul vaporilor.

Echilibrul suprafeței  $S$  cere egalitatea

$$P_1^s = P_2^s,$$

deci

$$p_0 - h \rho_1 g + H_1 \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = p_0 - h \rho_2 g - H_2 \left[ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right]$$

de unde

$$(H_1 + H_2) \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = h (\rho_1 - \rho_2) g. \quad (105)$$

Suprafața  $S$ , adică meniscul coloanei capilare, nu poate fi riguros sferică, dacă totuși pentru a simplifica o presupunem sferică,  $R_1 = R_2 = R$ , și  $h$  fiind înălțimea medie a meniscului, formula devine

$$H_1 + H_2 = \frac{1}{2} R h (\rho_1 - \rho_2) g. \quad (106)$$

### TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

**310.** Se înțelege prin tensiune superficială, tensiunea unei membrane elastice ipotetice, care ar acoperi un lichid (sau vapori) și care ar fi întinsă cu o forță unitară egală cu constanta  $H_1$  (sau  $H_2$ ) a lui Laplace.

Această tensiune superficială, se știe, dar se uită câteodată, nu are o realitate fizică, este o ficțiune intuitivă și foarte comodă pentru aplicații. Tensiunea superficială — se poate demonstra ușor — este echivalentă din punct de vedere mecanic, cu noțiunea *reală* a presiunii normale, exprimată de formula lui Laplace.

În acest sens, tensiunea superficială a lichidului este deci  $H_1$ , aceea a vaporilor  $H_2$ .

Dacă este greu de conceput existența unei tensiuni la suprafața unui lichid, aceasta nu mai este posibil în cazul vaporilor; dar avînd în vedere echivalența mai sus semnalată, vom putea vorbi de tensiune superficială a vaporilor, știind bine că este vorba de o simplă ficțiune matematică.

### TENSIUNEA LA SUPRAFAȚA DE SEPARAȚIE LICHID-VAPORI

**311.** Se știe că tensiunea superficială  $H$ , la suprafața de separație între lichid și vaporii săi, poate fi măsurată prin ascensiunea lichidului într-un tub capilar (fig. 71), cu formula

$$H = \frac{1}{2} R h (\rho_1 - \rho_2) g \quad (107)$$

comparînd (106) cu (107) rezultă

$$H = H_1 + H_2$$

astfel, după cum am spus la început:

*Tensiunea superficială la suprafața de contact lichid-vapori saturați este egală cu suma tensiunilor superficiale ale lichidului și ale vaporilor, considerate separat (nu există posibilitatea de a măsura separat  $H_1$  și  $H_2$ ).*

Din punct de vedere experimental, aceasta înseamnă că prin ascensiunea  $h$  a coloanei capilare, se măsoară  $H_1 + H_2$ .

Această concluzie se aplică, întocmai, și la suprafața de separație a două lichide nemiscibile în contact.

Concluzia pare evidentă, chiar dacă ne referim la o membrană elastică acoperind lichidul sau vaporii. Este natural să credem că tensiunea membranei rezultante, separînd lichidul de vaporii săi, să fie egală cu suma tensiunilor componente.

Totuși, după părerea lui Van't Hoff<sup>\*</sup>, se presupune

<sup>\*</sup> *Vorlesungen*, 1900, t. III, p. 66. Considerînd lucrul mecanic al tensiunii superficiale, Van't Hoff spune: „Berücksichtigen wir die Mitbewesenheit von Dampf, so stellt sich die Arbeit, welche bei der Oberflächenverringernng gewonnen wird, aus zwei Teilen zusammen die sich auf Oberflächenänderung von Flüssigkeit und Dampf beziehen und offenbar entgegengesetzten Zeichens sind, also der Totalgewinn:

$$2 \pi R h (H_1 - H_2)$$

worin für die kritische Temperatur:

$$H_1 = H_2$$

Se întâmplă deseori și aceasta se întâmplă aici chiar lui Van't Hoff, că ceea ce se dă ca evident, nu este în realitate evident.



în general că  $H$  este egal, nu cu suma, ci cu diferența celor două componente  $H_1$ ,  $H_2$ ;  $H = H_1 - H_2$ .

**312.** Este actualmente admis că tensiunea superficială  $H$ , la suprafața de separație, scade repede în vecinătatea temperaturii critice și că se anulează la această temperatură.

Această părere se sprijină pe experiențele lui W. Ramsay și I. Shields\*) și pe credința mai sus menționată, că  $H$  este diferența între  $H_1$  și  $H_2$ , care la temperatura critică devin egale.

Am arătat mai sus că  $H = H_1 + H_2$ . Nu există — apriori — nici un motiv pentru ca  $H_1$  și  $H_2$ , deci suma lor,  $H$ , să se anuleze la temperatura critică, căci aceasta ar însemna anularea cu totul neverosimilă a atracției intermoleculare, care constituie baza teoriei lui Laplace.

În experiențele lui Ramsay și Shields\*\*), înălțimea coloanei capilare se anulează la temperatura critică, s-a conchis de aici că tensiunea superficială  $H_1 + H_2$ , se anulează și ea. Voi încerca să arăt că, după părerea noastră, rezultatele acestor remarcabile experiențe n-au fost corect interpretate.

#### INTERPRETAREA EXPERIENȚELOR W. RAMSAY ȘI J. SHIELDS

**313.** În formula (107), (fig. 71),  $R$  este raza meniscului presupus sferic. Dacă  $r$  este raza tubului capilar, și  $\theta$  unghiul de contact

$$r = R \cos \theta$$

și formula (107) devine

$$H \cos \theta = \frac{1}{2} r h (\rho_1 - \rho_2) g. \quad (108)$$

Ramsay și Shields au presupus că unghiul de contact  $\theta$  este nul la toate temperaturile, scriind

$$\gamma = \frac{1}{2} r h (\rho_1 - \rho_2) g, \quad (109)$$

$\gamma$  fiind după părerea lor tensiunea superficială. Ei au susținut această ipoteză, apriori neverosimilă, pe singurele considerații următoare \*):

„Beim Berechnen unserer Resultate ist angenommen worden, dass kein Kontaktwinkel zwischen dem Glas und der Flüssigkeit existiert, und zwar aus folgenden Gründen:

Ein Rohr von 0,65 mm im Durchmesser enthielt luftfreien Äther. Es wurde mit dem Druckapparat verbunden und regelmässig erhitzt. Blasen erschienen im Rohr, und es erwies sich als möglich, sie bei irgend welcher Temperatur ganz stationär zu erhalten; sie stiegen nicht empor. In einem solchen Kapillarrohren ist eine Blase auf ihrem oberen und unteres Ende durch Menisken begrenzt; die Wände des Glasrohrs sind zwar nass, aber mit einer so dünnen Schicht überzogen, dass die Flüssigkeit sehr langsam vom oberen zum unteren Teil des Rohres fließt. So bleibt die Blase fast ohne Bewegung; sie steigt indessen doch sehr langsam auf. Verkleinert man die Blasen durch Einschrauben der Schraube, so nähern sich die zwei gekrümmten Oberflächen der Flüssigkeit; jedoch fängt die Blase erst an zu steigen, wenn der vertikale Durchmesser dem horizontalen gleich ist, d.h. wenn sie beinahe kugelförmig wird. Oberhalb 160° bleibt eine Ätherblase nicht länger stationär, selbst wenn sie lang ist; mit einem engeren Rohr haben wir oftmals bemerkt, dass das Aufsteigen erst bei einer höheren Temperatur anfang. Doch war es bei solchen Temperaturen stets notwendig, die Blase zu einer Kugel zusammenzudrücken, ehe das Aufsteigen stattfand.

Hätte nun ein Kontaktwinkel existiert, so wäre es notwendig gewesen, die Blase zusammenzudrücken, bis sie linsenförmig geworden wäre, d.h. bis ihr senkrechter Durchmesser kleiner als ihr horizontaler war. Dies haben wir nie bemerkt, und so ziehen wir den Schluss, dass in Abwesenheit von Luft es keinen Kontaktwinkel gibt“.

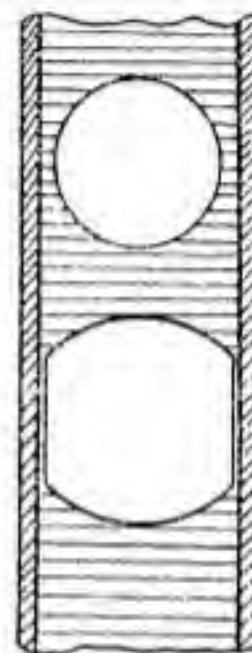


Fig. 72

\*) Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1893, t. 12, p. 433.

\*\*) Loc. cit.

\*) Loc. cit., p. 452.

Dar bulele în chestiune devin negreșit sferice, în momentul când cele două meniscuri se apropie suficient, lăsând destul spațiu între bule și pereții tubului, chiar dacă înainte de a se reuni, meniscurile nu ar fi emisferice (fig. 72).

Constatarea sfericității bulelor, în momentul când încep să se urce, nu dovedește deci inexistența unghiului de contact  $\theta$ . Este, din contră, extrem de probabil că  $\theta$  crește cu temperatura, și tinde către  $90^\circ$  când temperatura se apropie de temperatura critică.

Comparând (108) cu (109), obținem

$$\gamma = H \cos \theta = \frac{1}{2} r h (\rho_1 - \rho_2) g;$$

rezultă de aici că,  $\cos \theta$  tinzând către zero când ne apropiem de temperatura critică, ne putem explica pentru ce, la această temperatură,  $h$  și  $\gamma$  se anulează fără ca  $H$  să se anuleze.

#### FORȚE ASUPRA UNUI SOLID ÎNMUIAT ÎN LICHID. TEOREMĂ DE STATICĂ

314. Să considerăm un vas cu apă conținând un solid  $S$ , de formă oarecare (fig. 73).

Într-un punct  $M$  situat fie pe perețele vasului, fie la suprafața solidului  $S$ , presiunea totală este (§ 307)

$$P = p + K,$$

$p$  fiind presiunea hidrostatică,  $K$ , presiunea internă.

Presiunea normală a lui Laplace (§ 308) este

$$\pi = K - H \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

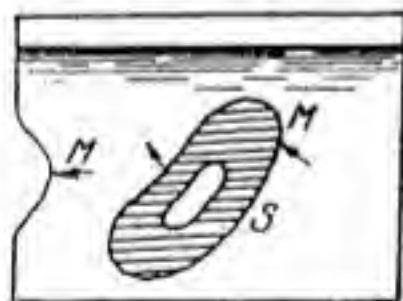


Fig. 73

suprafața lichidului fiind *concavă*.

Perețele vasului sau suprafața lui  $S$ , convexă în punctul  $M$ , este deci supusă la forța normală unitară

$$f = P - \pi = p + H \left[ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right]$$

iar dacă perețele ar fi concav, la forța unitară

$$f = p - H \left[ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right],$$

nu știu dacă faptul a fost deja semnalat.

Cum solidul trebuie să fie în echilibru sub acțiunea forțelor  $f$ , ajungem indirect la următoarea teoremă de statică:

*Un corp solid este în echilibru dacă suprafața sa este supusă la presiuni (sau tensiuni) proporționale cu  $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  fiind raze de curbura principale, pozitive sau negative, după cum curbura este concavă sau convexă. Dacă  $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$  este pozitivă va fi o presiune, și în cazul contrar o tensiune (sau invers).*

#### PLUTIREA CORPURIILOR LA SUPRAFAȚA LICHIDELOR. UNGHIIUL DE CONTACT

315. Se știe că corpuri de mici dimensiuni, de densități mai mari decît ale apei, pot pluti la suprafața apei. Se interpretează acest fenomen în modul următor:

„Operind cu oarecare precauție, putem face să plutească pe apă un ac de cusut; acul se sprijină pe apă ca pe o membrană elastică”\*) (fig. 74).



Fig. 74

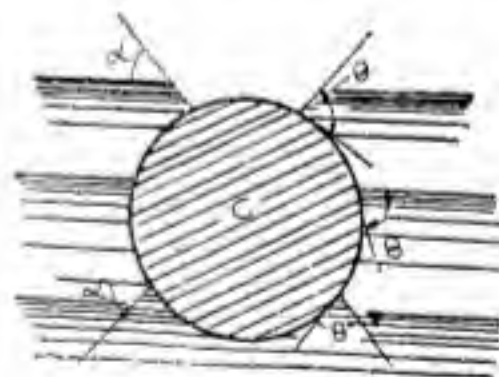


Fig. 75

Această interpretare este falsă, realitatea este alta. Să înmuiem un cilindru  $C$ , de sticlă, spre exemplu în apă, menținându-l paralel cu suprafața apei (fig. 75).

\*) Chwolson, *Traité de Physique*. Paris, 1906, t. 4, p. 396.



Pe măsură ce cilindrul se înfundă în apă, unghiul  $\theta$  pe care-l face suprafața apei la contactul cilindrului cu orizontul, mai întâi negativ, se anulează și devine pozitiv; forța verticală lucrând asupra cilindrului,  $2H \sin \theta$ , mai întâi dirijată în jos, se anulează, apoi este dirijată în sus, și — împreună cu împingerea hidrostatică — poate susține cilindrul dacă este destul de ușor. Membrana elastică susținând corpul nu există.

Putem astfel să facem să plutească pe apă:

— Un cilindru ca mai sus, din sticlă zisă flexibilă, de 9 mm diametru și 12 cm lungime.

— Un inel din același material (fig. 76),  $h = 18$  mm,  $d = 25$  mm,  $e = 3$  mm.

— Un dreptunghi din același material de 3 cm  $\times$  4 cm și 2 mm grosime (fig. 77).

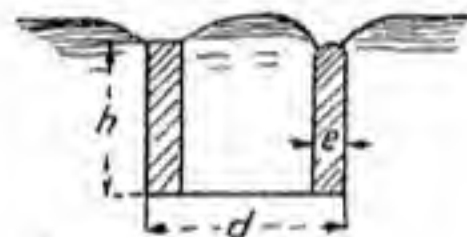


Fig. 76



Fig. 77

— Un inel ca acela din figura 76, de sticlă obișnuită, dar de dimensiuni mai mici,  $h = 5$  mm,  $d = 10$  mm,  $e = 0,7$  mm etc.

Toate aceste experiențe arată că unghiul de contact nu este nul, dacă ar fi nul, cum au presupus Ramsay și Shields, corpurile mai dense ca apa n-ar putea pluti\*).

## BIBLIOGRAFIE

1. B. O. Lepesinskaia, *Geneza celulelor din substanța vie*, Ed. Acad. R.P.R., București, 1952.
2. A. I. Oparin, *Viața*, Analele Româno-Sovietice, aprilie-iunie, 1952, nr. 13, p. 7.
3. — *Cu privire la apariția vieții*, Analele Româno-Sovietice, iulie-septembrie, 1953, nr. 3, p. 23.
4. — *Piles à oxygène empruntant leur énergie au milieu ambiant*, C. R. Acad. Sci. Paris, 1944, t. 218, p. 228.
5. — *Piles à hydrogène empruntant leur énergie au milieu ambiant*, C. R. Acad. Sci. Paris, 1948, t. 226, p. 1273.
6. — *La variation de la f. é. m. de la pile à gaz avec la pression. F. é. m. de la pile de concentration à oxygène et la thermodynamique*, C. R. Acad. Sci. Paris, 1949, t. 228, p. 231.
7. — *Pila electrică de concentrație cu oxigen și termodinamica*, Bul. științ. Acad. R.P.R., Secțiunea de științe matematice și fizice, t. VII, nr. 1, ianuarie-februarie-martie 1955, p. 161.
8. — *Afinitatea electronilor pentru oxigenul dizolvat în apă și termodinamica*, Bul. științ. Acad. R.P.R., Secțiunea de științe matematice și fizice, t. VII, nr. 2, aprilie-mai-iunie, 1955, p. 491.
9. O. M. Carbinio, *Nel 1° centenario della Morte di Alessandro Volta*, Roma, 1927.
10. L. Boltzmann, *Leçons sur la théorie des Gaz*, Paris, 1905.
11. Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, Paris, 1912.

\*) Pentru alte detalii vezi Bulletin de la Section scientifique, 1942, t. XXIV, nr. 9.

# CUPRINSUL

	Pag.
<i>Cuvînt înainte</i> . . . . .	3
<b>Capitolul I. Diferența de potențial de contact</b> . . . . .	7
Teoria lui Nerust . . . . .	7
Noua teorie electronică a diferenței de potențial de contact . . . . .	10
Unități și notații adoptate . . . . .	10
Structura metalelor . . . . .	10
Electronii în electroliți . . . . .	11
Energiiile potențiale $\theta$ și $\tau$ și lucrul mecanic de trecere al catio- nilor și electronilor din metal în electrolit sau în aer . . . . .	12
Diferența de potențial între metal și electrolit . . . . .	13
Echilibre între corpusculii din metal și din electrolit . . . . .	14
Difuziunea compensată . . . . .	18
Simplificarea formulelor . . . . .	21
Fenomenul difuziunii compensate și termodinamica . . . . .	22
Diferența de potențial la sudura între două metale, Sediul forței electromotoare în pile . . . . .	22
Energia potențială a electronilor în metale și electroliți . . . . .	23
Evaluarea concentrației electronilor în interiorul metalelor . . . . .	24
Relația între $\theta + \tau$ și căldura de ionizare a metalului . . . . .	24
<b>Capitolul II. Pile reversibile gen Daniell</b> . . . . .	27
Demonstrația pe cale cinetică a expresiei forței electromotoare dată de termodinamică . . . . .	27
Exactitatea principiului lui Berthelot . . . . .	29
Simplificarea relațiilor relative la diferența de potențial între metal și electrolit . . . . .	30
Determinarea mărimilor $[\text{Cu}^{++}]_s$ , $[\text{Zn}^{++}]_s$ , $[\text{Cu}^{++}]_m$ , $[\text{Zn}^{++}]_m$ , $[\bar{e}]_s^0 + 2 c'$ , $[\bar{e}]_s^2 + 2 z'$ , $2 c'$ , $2 z'$ , $\theta_c + \tau_1$ , $\theta_z + \tau$ . . . . .	32
Determinarea mărimii $\theta + \tau$ . . . . .	33
Funcționarea pilei Daniell . . . . .	37
Electronii din electroliți și legile lui Faraday . . . . .	41
Necesitatea difuziunii compensate . . . . .	41
Observație generală . . . . .	42



<b>Capitolul III. Stabilirea legăturii între prezenta teorie (electronică) și teoria existentă (Nerust)</b>	43
Introducerea în formule a potențialului electrochimic normal	43
Relația între potențialele normale $U$ și căldurile de ionizare	44
Potențialul electrochimic al unui metal este cu atât mai ridicat cu cât afinitatea ionului său pentru electron este mai mare	45
Relația între tensiunile de disoluție și potențialele electrochimice	47
<b>Capitolul IV. Mecanismul producerii energiei în pilele electrice</b>	48
Rolul reacției chimice	49
Atacul direct al zincului prin sulfatul de cupru	41
<b>Capitolul V. Rezumatul paragrafelor precedente</b>	51
<b>Capitolul VI. Efectul Volta</b>	54
Generalități. Definiții	54
Diferența de potențial între metal și vid sau gaz	55
Efectul Volta între două metale cu suprafețe perfect curate în vid.	56
<u>Pila cu vid</u>	57
Funcționarea pilei cu vid	57
Verificări experimentale	59
<b>Capitolul VII. Activitatea</b>	60
Activitatea și legea maselor	62
Activitatea și legea lui Raoult	63
<b>Capitolul VIII. Atacul metalelor</b>	66
<b>Capitolul IX. Pile cu electrozi inatacabili</b>	70
Electrodul gazos	71
Aplicarea teoriei electronice	73
Pila de concentrație cu iod (I)	74
Pila de concentrație cu clor (II)	75
Pila de concentrație cu hidrogen (III)	76
<b>Capitolul X. Pila de concentrație cu ionul <math>H^+</math> (IV)</b>	77
Energia pilelor I-IV	77
Pilele VII, VIII, IX și X	78
<b>Capitolul XI. Pila de concentrație cu oxigen și termodinamica (V)</b>	79
Experiențele	82
Pila de concentrație cu iod. Experiențe	85
Mecanismul captării energiei din mediul exterior. Afinitatea electro- nilor pentru oxigen	86
Concluzii	89

<b>Capitolul XII. Pila Grove cu oxigen și hidrogen VI</b>	90
Stabilirea prin termodinamică a forței electromotoare	91
Presiuni nevrosimile	93
Aplicarea teoriei electronice pentru aflarea f.e.m. a pilei Grove	94
Verificarea experimentală a variației f.e.m. a pilei Grove cu presiunea	96
Rezultatele obținute	98
Presiuni acceptabile	100
Corecții cu alte aparate	100
Determinarea f.e.m. a pilei de concentrație cu oxigen pentru pre- siuni mari	101
Rezumat și concluzii	102
Mecanismul funcționării pilei Grove	103
Reversibilitatea pilei Grove. Voltametrul. Electroliza apei	105
Încetarea reversibilității	106
Părerii greșite asupra ireversibilității pilei Grove	106
Forța electromotoare în pila și voltametrul Grove. Căldura de for- mare a apei	108
<b>Capitolul XIII. Rolul constantei capilare în electroliza vizibilă a apei</b>	110
Mecanismul formării bulelor de gaz	114
<b>Capitolul XIV. Observații relative la câteva pile obișnuite</b>	114
Pila Volta	114
Căldura de ionizare a hidrogenului nu este nulă	115
Pila cu clorură de argint	116
<u>Argintul spongios</u>	116
Modul de funcționare a pilei. Fenomene la electrozi	117
Fenomene la anod	117
Fenomene la catod	117
Efectul grosimii stratului de argint spongios	119
Evaluarea forței electromotoare	120
Pila cu electrolit pastă (pila uscată)	121
Pila cu oxid de cupru	121
Pila cu oxid de mangan (Leclanché)	123
<u>Autodescărcarea</u>	125
<b>Capitolul XV. Pile electrice împrumutând exclusiv și indefinit energia lor din căldura mediului ambiant. (Pile K)</b>	126
Caracteristicile pilelor K	126
Influența tratamentului electrozilor, a luminii și temperaturii	128
Pilele $K_2$ , $K_3$ , $K_H$	128
Pila $K_2$	128
Caracteristicile pilei $K_2$	130
Originea forței electromotoare și a energiei	131
Intervenția difuziunii compensate	133
Funcționarea pilei $K_2$ (elementul $I-d$ )	135
Pila $K'_2$	136
Lipsa de reacție chimică în pila $K_2$	139
Verificarea reversibilității pilei $K_2$	140

	Pag.
Experiențele . . . . .	141
Variația forței electromotoare a pilei, cu intensitatea curentului produs . . . . .	141
Pila $K_2$ este perfect reversibilă . . . . .	144
Coeficientul de temperatură și termodinamica . . . . .	146
Cauza abaterii pilei $K_2$ de la principiul al II-lea al termodinamicii . . . . .	148
Influența stării suprafeței electrozilor . . . . .	150
Influența grosimii platinării catodului . . . . .	151
Concluzii . . . . .	151
Pila $K_2$ este o pilă de concentrație cu oxigen . . . . .	151
Originea forței electromotoare a pilei $K_2$ . . . . .	152
Funcționarea pilei $K_2$ . . . . .	153
Captarea căldurii din mediul ambiant și transformarea ei în energie electrică . . . . .	154
Regenerarea pilei în timpul repausului . . . . .	155
Evaluarea raportului între concentrațiile oxigenului la electrozi . . . . .	155
Micromotor oscilant acționat de pila $K_2$ . . . . .	155
Funcționarea micromotorului cu alte pile $K$ . . . . .	160
Energia produsă în permanență de pila $K_2$ . . . . .	161
Pila $K_H$ . . . . .	163
Proprietățile pilei $K_H$ . . . . .	163
Puterea produsă . . . . .	165
Concluzii generale relative la pilele electrice care contrazic principiul Carnot-Clausius . . . . .	166
Motivul pentru care pila de concentrație cu oxigen și pilele $K$ nu au fost încă menționate în tratatele de specialitate . . . . .	167
<b>Capitolul XVI. Rolul determinant al electronilor în toate pilele electrice</b> . . . . .	169
Comparație cu destinderea unui gaz . . . . .	170
Despre noțiunea de oxidare și reducere în soluții apoase . . . . .	170
Polarizarea și depolarizarea pilelor . . . . .	172
Polarizarea . . . . .	172
Depolarizarea . . . . .	174
<b>Capitolul XVII. Supratensiunea în electroliză</b> . . . . .	175
Supratensiunea hidrogenului sau catodică . . . . .	175
Determinarea forței electromotoare . . . . .	180
Verificări experimentale . . . . .	182
Observații relative la diagrama din figura 48 . . . . .	184
Supratensiunea oxigenului sau anodică . . . . .	188
Determinarea forței electromotoare $E_a$ . . . . .	188
Tensiunile anodice și catodice pentru mici densități de curent . . . . .	190
Dispozitiv experimental . . . . .	190
Experiențele . . . . .	191
Rezultatele . . . . .	191

	Pag.
Densitatea de curent în funcție de tensiunea aplicată . . . . .	194
Tensiuni la bornele voltametrelor . . . . .	194
Rezumat . . . . .	196
<b>Capitolul XVIII. Noua teorie a acumulatorilor electrice</b> . . . . .	198
Placa pozitivă . . . . .	199
Placa negativă . . . . .	200
Trecerea curentului prin acumulator . . . . .	201
Forța electromotoare și variația ei . . . . .	202
Sulfatarea plăcilor în timpul repausului . . . . .	203
Schimbul de căldură cu mediul înconjurător . . . . .	203
Concluzii . . . . .	204
<b>Capitolul XIX. Reflexii asupra principiilor termodinamicii</b> . . . . .	205
Caracterul și descoperirea primului principiu . . . . .	205
Caracterul și descoperirea principiului al II-lea . . . . .	205
Validitatea absolută a principiului al II-lea sau principiul Carnot-Clausius . . . . .	206
Demonstrația principiului al II-lea . . . . .	207
Demonstrația lui H. J. Jeans . . . . .	208
Punctul de vedere cosmologic . . . . .	209
Cristalizarea. Punctul de vedere biologic . . . . .	210
Cristalizarea . . . . .	211
Evoluția vieții . . . . .	211
Rolul fluctuațiilor în apariția vieții pe pământ . . . . .	212
Primele ființe vii provin din substanțele cupruse în apa mărilor . . . . .	212
Fluctuațiile în densitatea substanțelor din apa mării . . . . .	213
Probabilitatea formării spontane a unei molecule complexe . . . . .	215
Concluzii . . . . .	217
<b>Capitolul XX. Istorie. Exponerea evoluției teoriei electronice în electrochimie</b> . . . . .	218
<b>Capitolul XXI. Completări</b> . . . . .	224
Pila $K_2$ . . . . .	224
Influența temperaturii și ionicității . . . . .	226
Pila $K_H$ . Construcția pilei . . . . .	228
Pila $K_{OH}$ . . . . .	231
<b>Capitolul XXII. Diverse</b> . . . . .	232
Polarizarea multiplă a electrozilor . . . . .	233
Explicarea polarizării multiple . . . . .	234
Trecerea curentului electric prin electroliți, fără electroliză . . . . .	235
Pila electrică folosind energia de oxidare a alcoolului . . . . .	238
<b>Capitolul XXIII. Difuziunea liberă și în câmp de forțe a moleculelor dizolvate în apă</b> . . . . .	241



	<u>Pag.</u>
* Determinarea coeficientului de difuziune . . . . .	241
Lucrul mecanic al moleculelor dizolvate, trecînd de la o concentrație la o concentrație mai mică . . . . .	245
<b>Capitolul XXIV. Tensiunea superficială la suprafața de contact între lichid și vaporii săi saturați . . . . .</b>	<b>249</b>
Presiunea în interiorul fluidelor în echilibru . . . . .	250
Presiunea normală a lui Laplace . . . . .	251
Valoarea lui $H_1 + H_2$ . . . . .	251
Tensiunea superficială . . . . .	252
Tensiunea la suprafața de separație lichid-vapori . . . . .	253
Interpretarea experiențelor W. Ramsay și J. Shields . . . . .	254
Forțe asupra unui solid înmuiat în lichid. Teorema de statică . . . . .	256
Plutirea corpurilor la suprafața lichidelor. Unghiul de contact . . . . .	257
<i>Bibliografie . . . . .</i>	<i>259</i>